

CURABLE COMPOSITION, COMPOSITION FOR ELECTRONIC MATERIAL, SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE**Publication number:** JP2003261783**Publication date:** 2003-09-19**Inventor:** OUCHI KATSUYA; IDE MASAHITO; FUJITA MASAYUKI; IWAHARA TAKANAO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- International:** C08L101/02; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31; C08L101/00; C08L83/00; H01L23/28; (IPC1-7): C08L101/02; C08L83/05; H01L23/29; H01L23/31**- European:****Application number:** JP20020063120 20020308**Priority number(s):** JP20020063120 20020308**Report a data error here****Abstract of JP2003261783**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition with suppressed occurrence of cracks in thermal shock tests in a heat-curable resin using a hydrosilylating reaction as a curing reaction, a composition for electronic materials, a semiconductor device using the same, and a method for producing the semiconductor device using the same.

SOLUTION: The curable composition consists essentially of (A) an organic compound containing at least two carbon-carbon double bonds having reactivity with SiH groups in one molecule, (B) a compound containing at least two SiH groups in one molecule and (C) a hydrosilylating catalyst. The component (B) is a compound which can be obtained by carrying out the hydrosilylating reaction of a compound ([alpha]) containing one carbon-carbon double bond having the reactivity with an SiH group in one molecule with a chain and/or a cyclic polyorganosiloxane ([beta]) having at least three SiH groups in one molecule.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261783
(P2003-261783A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4 J 0 0 2
83/05		83/05	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2002-63120(P2002-63120)

(22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 大内 克哉

大阪府摂津市島飼西5丁目5-35-505

(72) 発明者 井手 正仁

大阪府摂津市島飼西5丁目2-23浩然寮D
202

(72) 発明者 藤田 雅幸

大阪府摂津市島飼西5丁目5-32-102

(72) 発明者 岩原 孝尚

大阪府枚方市牧野阪2丁目7番19号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、電子材料用組成物、半導体装置、および半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、熱衝撃試験でのクラックの発生が抑制された硬化性組成物、電子材料用組成物、それを用いた半導体装置、およびそれを用いる半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、(B) 成分が、Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α)と、1分子中に少なくとも3個のSi H基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることを特徴とする硬化性組成物を用いて電子材料用組成物とすること。

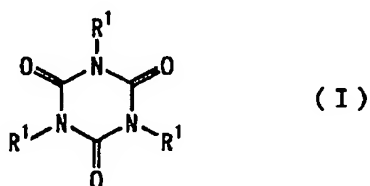
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、(B)成分が、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α)と、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】(A)成分が(イ)1分子中にビニル基を1~6個含有していること、(ロ)分子量が900未満であること、(ハ)23℃における粘度が1000ポイズ未満であること、を必須条件とすることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】(A)成分が下記一般式(I)

【化1】



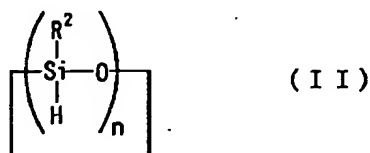
(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】(α)成分が炭素数7~10の炭化水素であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】(α)成分がアリルグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】(β)成分が下記一般式(II)

【化2】



(式中、R²は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる電子材料用組成物。

【請求項8】請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた半導体装置。

【請求項9】請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関するものであり、更に詳しくは耐熱衝撃性が高い硬化性組成物、それからなる電子材料用組成物、それを用いた半導体装置、およびそれを用いる半導体装置の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】硬化性組成物に用いられる、エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂は一般に脆い性質を有しているため、電子材料用途、特に半導体周辺材料用途等のための試験として適用される熱衝撃試験でクラックが生じる場合があり、これを改善するために例えばエポキシ樹脂の場合、ポリアミド硬化剤の使用、変性によるシリコーン構造の導入等が適用されている(新保正樹著「エポキシ樹脂ハンドブック」他)。

【0003】一方、新しい熱硬化性樹脂としてヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂が提案されている(特許2582524、特開平05-295270)。これらにおいても熱衝撃試験でのクラックの発生が問題になる場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、熱衝撃試験でのクラックの発生が抑制された硬化性組成物、電子材料用組成物、それを用いた半導体装置、およびそれを用いる半導体装置の製造方法を提供することである。

【0005】

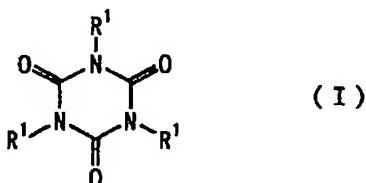
【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物において、(B)成分として、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α)と、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いて硬化性組成物とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくと

も2個のSiH基を含有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する硬化性組成物であって、(B)成分が、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α)と、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることを特徴とする硬化性組成物(請求項1)であり、

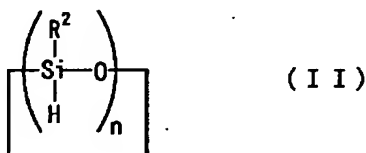
(A)成分が(イ)1分子中にビニル基を1~6個含有していること、(ロ)分子量が900未満であること、(ハ)23℃における粘度が1000ポイズ未満であることを、を必須条件とすることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物(請求項2)であり、(A)成分が下記一般式(I)

[0007]
[化3]



(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の硬化性組成物(請求項3)であり、(α)成分が炭素数7~10の炭化水素であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物(請求項4)であり、(α)成分がアリルグリシジルエーテルであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物(請求項5)であり、(β)成分が下記一般式(II)

[0008]
[化4]



(式中、R²は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の硬化性組成物(請求項6)であり、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物からなる電子材料用組成物(請求項7)であり、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いた半導体装置(請求項8)であり、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いることを特徴とする半導体装置の

製造方法(請求項9)である。

[0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
(A)成分)まず、本発明における(A)成分について説明する。(A)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であれば特に限定されない。有機化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることが好ましい。シロキサン単位を含むものは、ガス透過性やはじきの問題がある。

[0010] SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

[0011] (A)成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類できる。

[0012] 有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

[0013] また有機単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

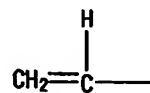
[0014] (A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(III)

[0015]
[化5]



(式中R³は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

[0016]
[化6]

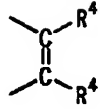


示される基が特に好ましい。

[0017] (A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(IV)

[0018]

【化7】

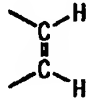


(IV)

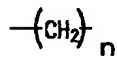
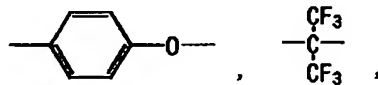
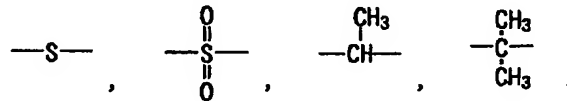
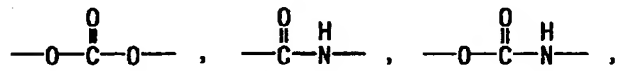
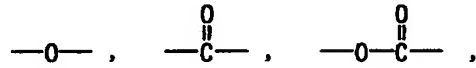
(式中R⁴は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0019】

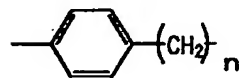
【化8】



*



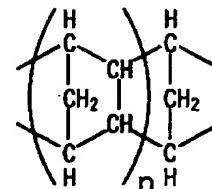
(nは1~10の数を表す。),



(nは0~4の数を表す。),

【0022】

【化10】



(nは0~4の数を表す。)

* 示される脂環式の基が特に好ましい。

【0020】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(A)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0021】

10 【化9】

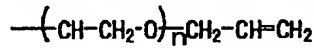
が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

【0023】以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)

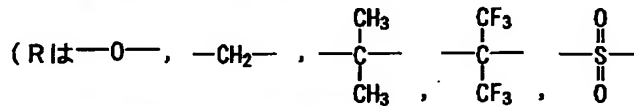
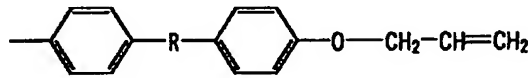
*シ) フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0024】

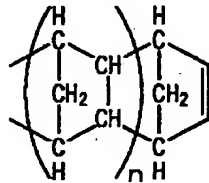
【化11】



(nは5 \geq n \geq 2を満足する数を表す。),



から選ばれる2価の基を表す。),



(nは0~4の数を表す。)

が挙げられる。

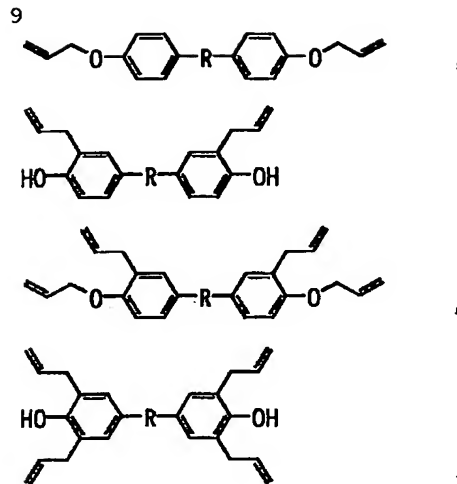
【0025】(A)成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,1,2,2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純

30 度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、ジビニルビフェニル、1,3-ジイソプロベニルベンゼン、1,4-ジイソプロベニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

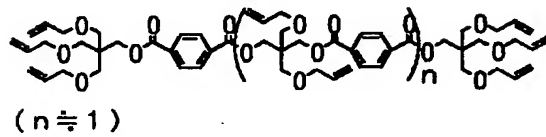
【0026】

【化12】

(6)

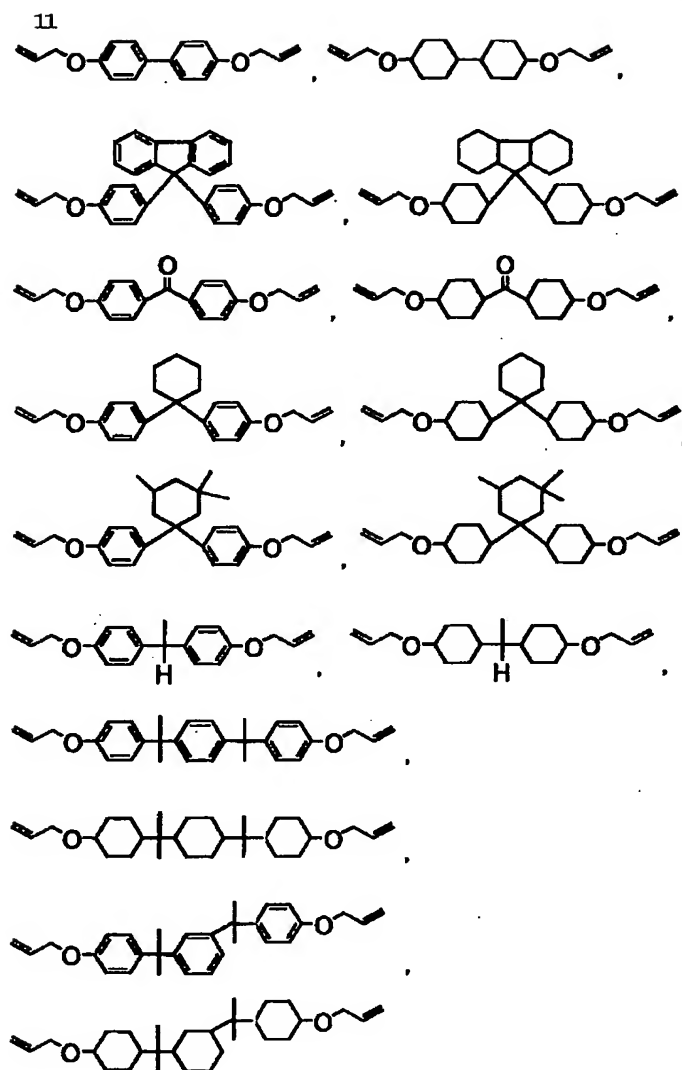


(Rは—O—, —CH₂—, $\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{—}$ から選ばれる2価の基を表す。)



[0027]

【化13】



の他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

【0028】(A)成分としては、上記のように骨格部分と炭素-炭素二重結合とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

【0029】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好まし

く、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。

【0030】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には2を超えることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合

は、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。
【0031】また、(A)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からはフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基

を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0032】(A)成分としては反応性が良好であるという観点からは、1分子中にビニル基を1個以上含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を2個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、1分子中にビニル基を6個以下含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を4個以下含有していることがより好ましい。

【0033】(A)成分としては、力学的耐熱性が高いという観点および原料液の糸引き性が少なく成形性、取扱性が良好であるという観点からは、分子量が900未満のものが好ましく、700未満のものがより好ましく、500未満のものがさらに好ましい。

【0034】(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには、粘度としては23℃において1000ポイズ未満のものが好ましく、300ポイズ未満のものがより好ましく、30ポイズ未満のものがさらに好ましい。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

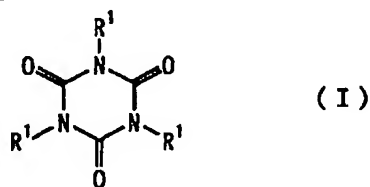
【0035】また、複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0036】得られる硬化物の着色が少なく、光学的透明性が高く、耐光性が高いという観点からは、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエ

ン、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

(一般式I)(A)成分としては、耐熱性および透明性が高いという観点からは、下記一般式(I)

10 【0037】
【化14】

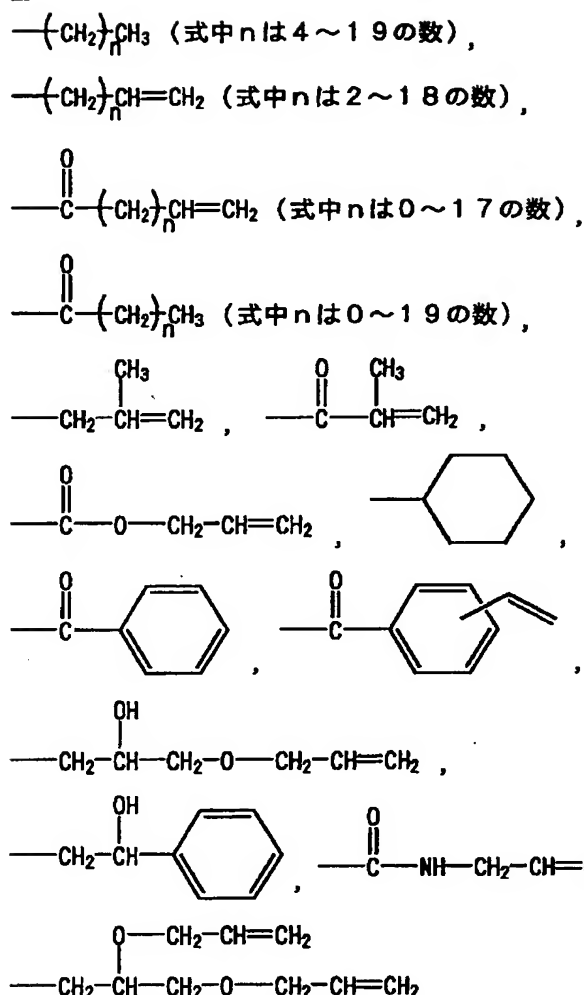


(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)

20 で表される化合物が好ましい。

【0038】上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1～20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1～4の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

30 【0039】
【化15】

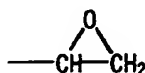


等が挙げられる。

【0040】上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

【0041】

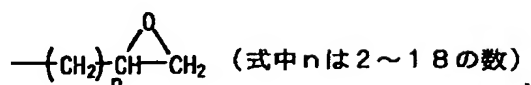
【化16】



で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、グリシジル基、

【0042】

【化17】



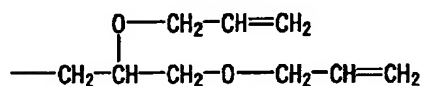
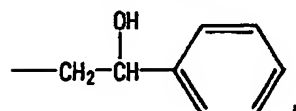
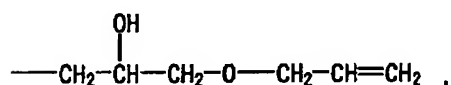
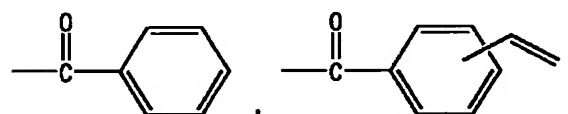
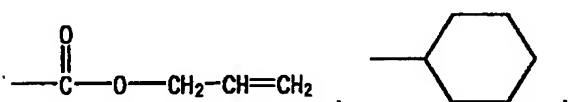
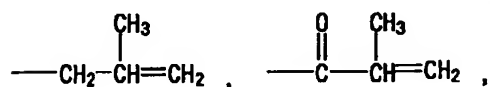
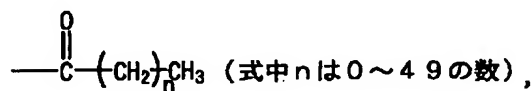
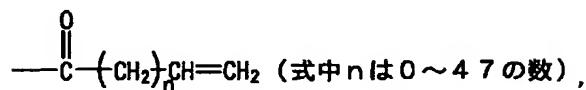
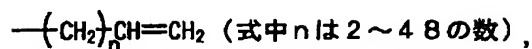
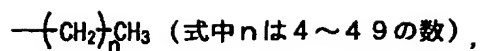
等が挙げられる。

40 【0043】上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0044】

【化18】

17

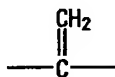


等が挙げられる。

【0045】上記一般式(I)のR¹としては、反応性が良好になるという観点からは、3つのR¹のうち少なくとも1つが

【0046】

【化19】



で表される基を1個以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、下記一般式(III)

【0047】

【化20】



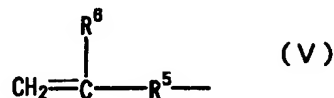
(式中R³は水素原子あるいはメチル基を表す。)で表される基を1個以上含む炭素数1~50の一価の有機基

18

であることがより好ましく、3つのR¹のうち少なくとも2つが下記一般式(V)

【0048】

【化21】

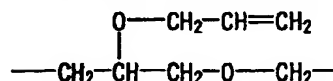
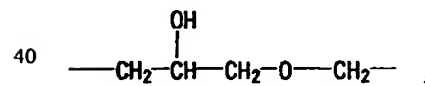
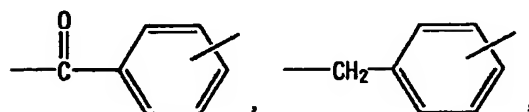
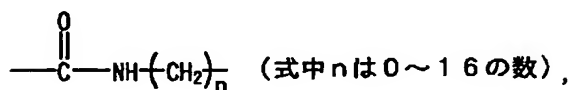
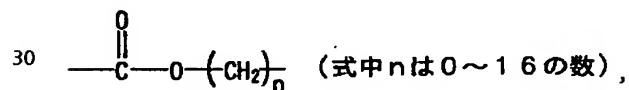
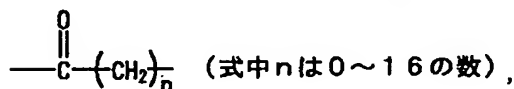


(式中R⁵は直接結合あるいは炭素数1~48の二価の有機基を表し、R⁶は水素原子あるいはメチル基を表す。)で表される有機化合物(複数のR⁵およびR⁶はそれぞれ異なっても同一であってもよい。)であることがさらに好ましい。

【0049】上記一般式(V)のR⁵は、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数1~20の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1~10の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合あるいは炭素数1~4の二価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR²の例としては、

【0050】

【化22】



等が挙げられる。

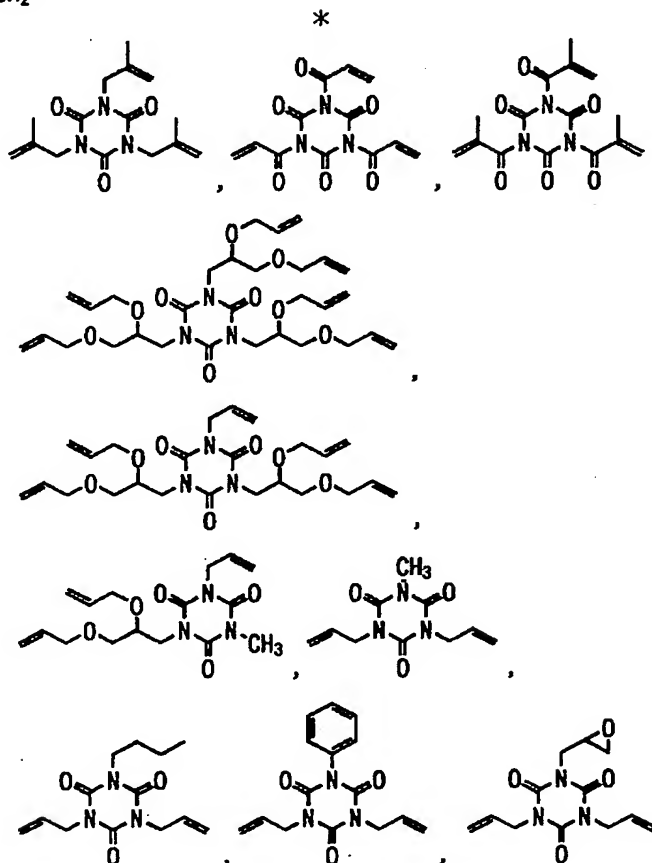
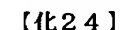
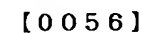
【0051】上記一般式(V)のR⁵としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合あるいは2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~4

*が挙げられる。

【0053】上記一般式(V)のR¹は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

【0054】ただし、上記のような一般式(Ⅰ)で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。

【0055】以上のような一般式(1)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、



50 【0057】上記したような一般式(1)で表される有

機化合物は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

((B) 成分) 次に、(B) 成分であるSiH基を有する化合物について説明する。本発明の(B) 成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物であって、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α) と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β) を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物である。

((α) 成分) ここで(α) 成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物であれば特に限定されないが、(B) 成分が(A) 成分と相溶性がよくなるという点においては、化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることが好ましい。

【0058】(α) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0059】(α) 成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。

【0060】重合体系化合物としては例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0061】また単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0062】(α) 成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(III)

【0063】

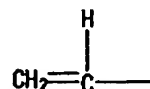
【化25】



(式中R'は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0064】

【化26】



示される基が特に好ましい。

10 【0065】(α) 成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(IV)

【0066】

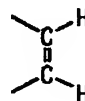
【化27】



(式中R'は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0067】

【化28】

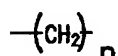
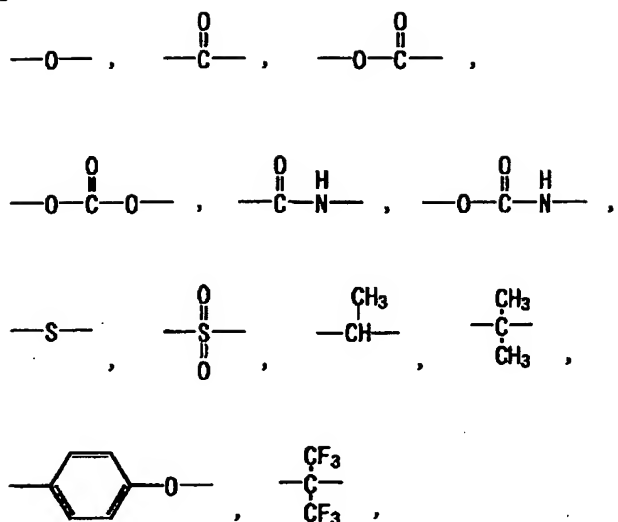


示される脂環式の基が特に好ましい。

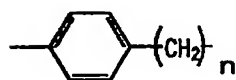
30 【0068】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(α) 成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、(B) 成分が(A) 成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0069】

【化29】



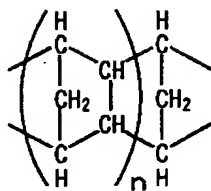
(nは1～10の数を表す。),



(nは0～4の数を表す。),

【0070】

【化30】



(nは0～4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

【0071】以上のような骨格部分に共有結合する基の

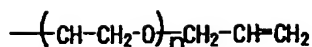
30 例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0072】

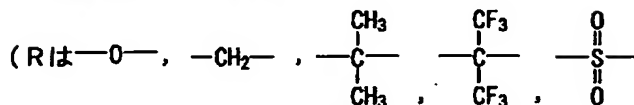
【化31】

40

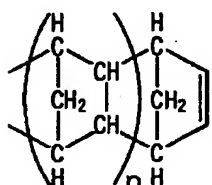
25



(n は $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。),



から選ばれる2価の基を表す。),



(n は0~4の数を表す。)

が挙げられる。

【0073】(α)成分の具体的な例としては、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2,3,3-トリメチル-1-ブテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン等のような鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、 α ピネン、 β ピネン等のような環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチレン、 α メチルスチレン、インデン、フェニルアセチレン、4-エチニルトルエン、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテン等のような芳香族炭化水素系化合物、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン等の脂肪族系化合物類、1,2-ジメトキシ-4-アリルベンゼン、 o -アリルフェノール等の芳香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂、片末端アリル化ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、片末端アリル

化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げることができる。

【0074】構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はなく種々のものを用いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

【0075】(α)成分のガラス転位温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものを用いられるが、得られる硬化物が強靱となりやすいという点においては、ガラス点移転温度は100℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることがさらに好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリブチルアクリレート樹脂等が挙げられる。

逆に得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転位温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、150℃以上であることがさらに好ましく、170℃以上であることが最も好ましい。ガラス転位温度は動的粘弾性測定において $\tan \delta$ が極大を示す温度として求めることができる。

【0076】(α)成分としては、得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は7であり、好ましい炭素数の上限は10である。

【0077】(α)成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平

均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、*

*アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

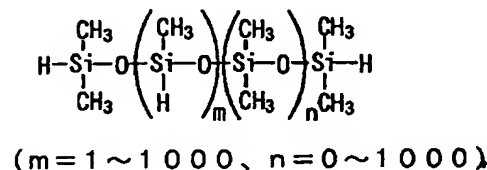
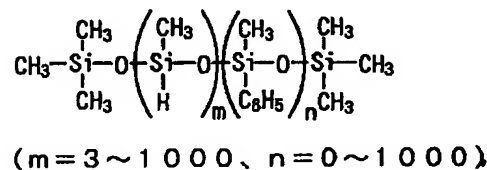
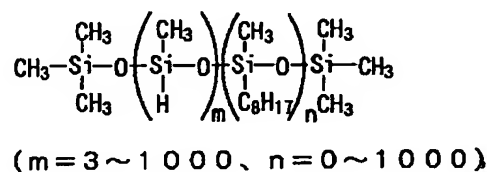
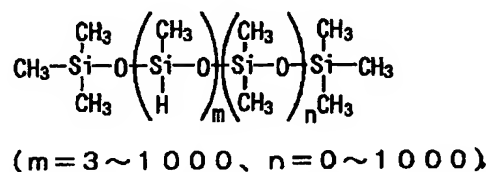
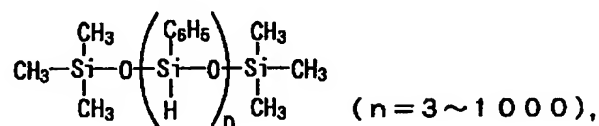
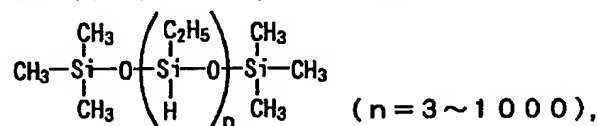
【0078】上記のような(α)成分としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

((β)成分) (β)成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである。

【0079】具体的には、例えば

【0080】

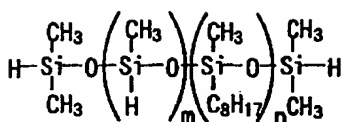
【化32】



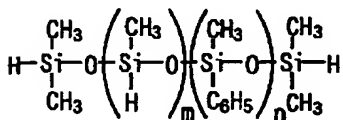
【0081】

【化33】

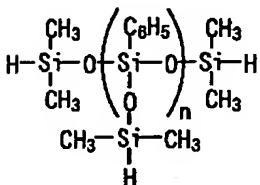
29



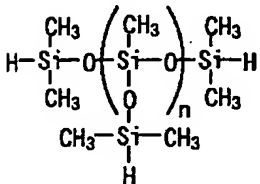
(m=1~1000、n=0~1000)



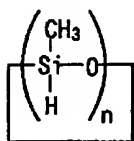
(m=1~1000、n=0~1000)



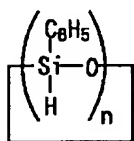
(n=1~1000),



(n=1~1000),



(n=3~10),

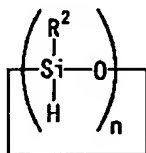


(n=3~10),

が挙げられる。ここで、(α)成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(II)

【0082】

【化34】



(II)

(式中、R²は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0083】一般式(II)で表される化合物中の置換基R²は、C、H、Oから構成されるものであることが

30

好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0084】入手容易性等から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0085】上記したような各種(β)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

(α)成分と(β)成分の反応)本発明の(B)成分は、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物である。

【0086】尚、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の(B)成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから(B)成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

【0087】(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合の(α)成分と(β)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(B)成分と(A)成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に前記(α)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(β)成分中のSiH基の数(Y)との比が、Y/X≥2であることが好ましく、Y/X≥3であることがより好ましい。また、(B)成分の(A)成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、10≥Y/Xであることが好ましく、5≥Y/Xであることがより好ましい。

【0088】(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、Pt(CH₂=CH₂)₂、(PPh₃)₂、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)₂、Pt[(MeViSiO)₂]₂)、白金-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)₂、Pt(PBu₃)₂)、白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₂、Pt[P(OBu)₃]₂) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。更に、モディック(Mod i

c) の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0089】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。

【0090】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0091】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-3} モルであり、好ましい添加量の上限は(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0092】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレエート等の1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは 10^3 モルである。

【0093】反応させる場合の(α)成分、(β)成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(α)成分に触媒を混合したものを、(β)成分に混合する方法が好ましい。(α)成分、(β)成分の混合物に触媒を混合する方法だと反応の制御が困難である。(β)成分と触媒を混合したものに(α)成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下(β)成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

【0094】反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は 30°C 、より好ましくは 50°C であり、好ましい温度範囲の上限は 200°C 、より好ましくは 150°C である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0095】反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

【0096】ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用して

もよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

【0097】その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

【0098】(α)成分と(β)成分を反応させた後に、溶媒あるいは／および未反応の(α)成分あるいは／および(β)成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(B)成分が揮発分を有さないため(A)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるボイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は 100°C であり、より好ましくは 60°C である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

(C)成分)次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0099】ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_2$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_2]_2$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_2$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n, mは、整数を示す。) 、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載

された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0100】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。

【0101】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0102】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(B)成分のSiH基1モルに対して 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-3} モルであり、好ましい添加量の上限は(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0103】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは 10^3 モルである。

(混合)上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比において、好ましい範囲の下限は $Y/X \geq 0.3$ 、より好ましくは $Y/X \geq 0.5$ 、さらに好ましくは $Y/X \geq 0.7$ であり、好ましい範囲の上限は $3 \leq Y/X$ 、より好ましくは $2 \leq Y/X$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq Y/X$ である。好ましい範囲からはずれた場合には十分な強度が得られなかったり、熱劣化しやすくなる場合がある。

【0104】(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、

(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分に(C)成分を混合する方法が好ましい。(A)成分、(B)成分の混合物に(C)成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B)成分に(C)成分を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下(B)成分が環境中の水分と反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

(添加剤)

(硬化遅延剤)本発明の硬化性組成物にはの保存安定性

を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパルギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*tert*-ブチル等が例示される。

【0105】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチンが好ましい。

【0106】硬化遅延剤の添加量は種々設定できるが、使用するヒドロシリル化触媒1molに対する好ましい添加量の下限は 10^{-1} モル、より好ましくは1モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは 50 モルである。

【0107】また、これらの硬化遅延剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(接着性改良剤)本発明の硬化性組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0108】カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分

解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0109】好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【０１１０】シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、〔（Ａ）成分＋（Ｂ）成分〕１００重量部に対しての好ましい添加量の下限は０．１重量部、より好ましくは０．５重量部であり、好ましい添加量の上限は５０重量部、より好ましくは２５重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0111】エポキシ化合物としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スビロ-(3, 4-エポキシシクロヘキサン)-1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができる。

【０１１２】エポキシ化合物の添加量としては種々設定できるが、〔（Ａ）成分＋（Ｂ）成分〕１００重量部に対しての好ましい添加量の下限は１重量部、より好ましくは３重量部であり、好ましい添加量の上限は５０重量部、より好ましくは２５重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0113】また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよ

く、2種以上併用してもよい。

【0114】また、本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、さらにシラノール縮合触媒を用いることができ、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、アルミニウム系化合物および／あるいはチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類：、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミキレートM（川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類：チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンキレート類：オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。

【0115】シラノール縮合触媒を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは／およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0116】また、これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0117】また、本発明においては接着性改良効果をさらに高めるために、さらにシラノール源化合物を用いることができ、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。このようなシラノール源としては、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等を挙げることができる。

【0118】シラノール源化合物を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは／およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪

影響を及ぼす場合がある。

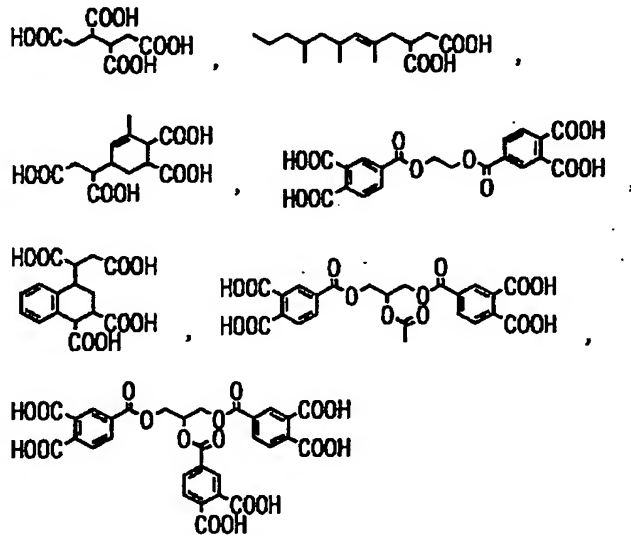
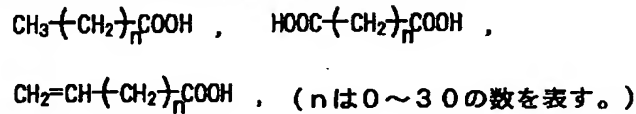
【0119】また、これらのシラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0120】本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、カルボン酸類あるいは*

* /および酸無水物類を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなカルボン酸類、酸無水物類としては特に限定されないが、

【0121】

【化35】



2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、メチルシクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

※



テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸およびそれらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

【0124】カルボン酸類あるいは/および酸無水物類を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは/およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは10重量部である。添加量が少なくと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

※【0122】これらのカルボン酸類あるいは/および酸無水物類のうち、ヒドロシリル化反応性を有し硬化物からの染み出しの可能性が少なく得られる硬化物の物性を損ない難いという点においては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有するものが好ましい。好ましいカルボン酸類あるいは/および酸無水物類としては、例えば、

【0123】

【化36】

【0125】また、これらのカルボン酸類あるいは/および酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(無機フィラー) 本発明の硬化性組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化、低線膨張化等に効果がある。無機フィラーとしては石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ、疎水性超微粉シリカ、球状シリカ等のシリカ類、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス織

維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機パール等を挙げることができる。これらのうち硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きいという観点からシリカ類が好ましく、添加した場合の粘度が低くなるという観点から球状シリカがさらに好ましい。

【0126】これらの無機フィラーは適宜表面処理してもよい。表面処理としては、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理等が挙げられる。

【0127】その他のフィラーを添加する方法としては、例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

【0128】これらの無機フィラーは低放射線性であることが好ましい。

【0129】無機フィラーの添加量は特に限定されないが、好ましい添加量の下限は硬化性組成物全体の20重量%、より好ましくは30重量%であり、好ましい添加量の上限は硬化性組成物中の80重量%、より好ましくは50重量%である。添加量が少ないと目的とする効果が得られにくく、添加量が多いと脆くなりやすい。

【0130】また、これらの無機フィラーは単独で使用するでもよく、2種以上併用してもよい。

(熱硬化性樹脂) 本発明の硬化性組成物の特性を改質する目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。これらのうち、接着性等の実用特性に優れるという観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

【0131】エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス(4-グリシジリオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノール、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スビロー(3, 4-エポキシシクロヘキサン)-1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジリオシアヌレート、モノアリルジグリシジリオシアヌレート、ジアリルモノグリシジリオシアヌレート等のエポキシ樹脂を、

キサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂あるいは硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

【0132】熱硬化性樹脂の添加量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと、接着性等目的とする効果が得られにくいし、添加量が多いと脆くなりやすい。

【0133】これらの熱硬化性樹脂は単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

【0134】熱硬化樹脂は樹脂原料あるいは／および硬化させたものを、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱硬化性樹脂を(A)成分あるいは／および(B)成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

【0135】熱硬化性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持ってもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

(熱可塑性樹脂) 本発明の硬化性組成物の特性を改質する目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては種々のものを用いることができるが、例えば、メチルメタクリレート単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂(例えば日立化成社製オプトレット等)、ブチルアクリレート単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂、ビスフェノールA、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂(例えば帝人社製APEC等)、ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等

を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂、あるいはその水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂（例えば、三井化学社製 APEL、日本ゼオン社製 ZEONOR、ZEONEX、JSR 社製 ARTON 等）、エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン-マレイミド系樹脂（例えば東ソー社製 T-I-PAS 等）、ビスフェノール A、ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸類や脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂（例えば鐘紡社製 O-PET 等）、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の他、天然ゴム、EPDM といったゴム状樹脂が例示されるがこれに限定されるものではない。

【0136】熱可塑性樹脂としては、分子中に Si-H 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／および Si-H 基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靱となりやすいという点においては、分子中に Si-H 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／および Si-H 基を平均して 1 分子中に 1 個以上有していることが好ましい。

【0137】熱可塑性樹脂としてはその他の架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシシル基、イソシアネート基、ヒドロキシシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が

高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して 1 分子中に 1 個以上有していることが好ましい。

【0138】熱可塑性樹脂の分子量としては、特に限定はないが、（A）成分や（B）成分との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が 10000 以下であることが好ましく、5000 以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靱となりやすいという点においては、数平均分子量が 10000 以上であることが好ましく、100000 以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が 3 以下であることが好ましく、2 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましい。

【0139】熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の 5 重量％、より好ましくは 10 重量％であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の 50 重量％、より好ましくは 30 重量％である。添加量が少ないと得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと耐熱性（高温での弾性

率）が低くなりやすい。

【0140】熱可塑性樹脂としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

【0141】熱可塑性樹脂は（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、

（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を（A）成分あるいは／および（B）成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

【0142】熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は 10 nm であり、好ましい平均粒子径の上限は 10 μm である。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持ってもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が 10 % 以下であることが好ましい。

（発光ダイオード封止剤用添加剤）本発明の硬化性組成物には種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。これらの添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUG アナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような各種無機あるいは有機拡散材、ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ボロン等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

【0143】また、これらの発光ダイオード封止剤用添加剤は単独で使用してもよく、2 種以上併用してもよい。

（老化防止剤）本発明の硬化性組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、一般に用いられている老化防止剤、たとえばクエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等

が挙げられる。

【0144】また、これらの蟻化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

（ラジカル禁止剤）本発明の硬化性組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-3-メチルフェノール（BHT）、2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、テトラキス（メチレン-3（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N, N'-第二ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

【0145】また、これらのラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

（紫外線吸収剤）本発明の硬化性組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば2（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン）セバケート等が挙げられる。

【0146】また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

（その他添加剤）本発明の硬化性組成物には、その他、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

（溶剤）本発明の硬化性組成物を溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

【0147】溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。

【0148】使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、また

コスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0149】これらの、溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

（硬化）本発明の硬化性組成物は、あらかじめ混合し硬化性組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部およびを反応させることによって硬化させて、半導体装置のための材料として用いることができる。

【0150】組成物を反応させて硬化させる場合において、（A）、（B）、（C）各成分の必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応（Bステージ化）させてから成形等の処理を行いさらに硬化させる方法をとることができる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0151】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0152】硬化温度としては種々設定できるが、好ましい温度の下限は30℃、より好ましくは100℃であり、好ましい温度の上限は300℃、より好ましくは200℃である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0153】硬化は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。

【0154】硬化時間も種々設定できるが、高温短時間で反応させるより、比較的低温長時間で反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。

【0155】反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。場合によって発生する揮発分を除きやすい、細部への充填性が良好であるという点においては、減圧状態で硬化させることが好ましい。

（性状）本発明の硬化性組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、成形性が容易である、細部への充填性が良好であるという点においては、硬化性組成物の粘度としては、23℃において100Pa・s以下であることが好ましく、10Pa・s以下であることがより好ましく、1.0Pa・s以下であることがさらに好ましく、0.1以下であることが特に好ましい。また、同じ理由で、100℃において10P

a・s以下であることが好ましく、1.0Pa・s以下であることがより好ましく、0.1Pa・s以下であることがさらに好ましい。

【0156】耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが0℃以上となるものが好ましく、50℃以上となるものがより好ましい。逆に低応力で半導体装置の信頼性が高くなりやすいという点においては、組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが100℃以下となるものが好ましく、70℃以下となるものがさらに好ましく、50℃以下となるものが特に好ましい。

【0157】また、低応力で半導体装置の信頼性が高くなりやすいという点において、組成物を硬化させて得られる硬化物の弾性率としては、23℃において2GPa以下であることが好ましく、1.5GPa以下であることがより好ましく、1.0GPaであることがさらに好ましく、0.5GPa以下であることが特に好ましい。

（電子材料）本発明で言う電子材料とは、電気・電子用途一般に用いられる材料であり、例えば、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等の表示装置周辺材料、各種電池周辺材料等の他、有機EL（エレクトロルミネッセンス）周辺材料、光通信、光回路周辺材料、光記録周辺材料等も含む。

【0158】半導体周辺材料としては、半導体前工程に使用される層間絶縁膜、レジスト、バッシベーション膜、ジャンクションコート膜、バッファコート膜等の各種保護膜、半導体後工程に使用されるダイボンド剤、ダイボンドフィルム、アンダーフィル、異方導電性接着剤（ACP）、異方導電性フィルム（ACF）、導電性接着剤、熱伝導性接着剤、封止剤の他、仮止め、固定用フィルム等が挙げられる。この場合半導体とは各種のものを含み、例えば、トランジスタ、ダイオード等の素子、半導体レーザー、発光ダイオード等の発光素子、光センサー等の受光素子、太陽電池、メモリー、論理回路等のIC、LSI等が挙げられる。具体的には、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSI、センサー等のダイボンド剤やボッティング、ディッピング、トランスファーモールド、コーティング、スクリーン印刷等による封止剤、IC、LSI類のCOB、COF、TAB等といったボッティング封止剤、フリップチップ等のアンダーフィル、BGA、CSP等のICパッケージ類実装時の封止剤（補強用アンダーフィル）、スタックドIC用のダイボンドフィルム、ウェハレベルCSP用の封止剤、ハンダ代替接続材料等を挙げることができる。

【0159】回路基板周辺材料としては、例えば、リジッドプリント基板、フレキシブルプリント基板材料、ビルドアップ基板や樹脂付き銅箔の層間絶縁材、基板と銅箔の接着剤、レジスト、ビアホール穴の穴埋め剤、基板の保護コーティング剤、基板と素子や基板と基板と

ケーブル等の接点保護（コーティング）剤、ソルダーレジスト等が挙げられる。

【0160】液晶等の表示装置周辺材料としては、例えば、基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、反射防止フィルム、カラーフィルター、ブラックマトリックス、カラーフィルタ保護膜（平坦化膜）、TF Tの保護膜（平坦化膜）等の液晶用フィルム、コーティング剤、接着剤等が挙げられる。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤が挙げられる。さらに、発光ダイオード表示装置に使用される発光素子のモールド材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤等が挙げられる。その他、プラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、フィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤等が挙げられる。

【0161】各種電池周辺材料としては、例えば、太陽電池の基板材料、保護コーティング剤、封止剤、リチウムイオン電池、燃料電池等のセパレータ、封止剤、保護剤等が挙げられる。

【0162】有機EL（エレクトロルミネッセンス）周辺材料としては、基板材料、各種保護コーティング剤、保護フィルム、接着剤等が挙げられる。

【0163】光通信、光回路周辺材料としては、光電子集積回路、光スイッチ、光コネクタ等に用いられる基板材料、ファイバー材料、レンズ、導波路、封止剤、接着剤、フェルルール等が挙げられる。

【0164】光記録周辺材料としては、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用等のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤等が挙げられる。

【0165】その他、次世代の光・電子機能有機材料として、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤等が挙げられる。

【0166】さらに自動車の電子部品周辺の保護剤、コーティング剤、封止剤、接着剤等も挙げられる。

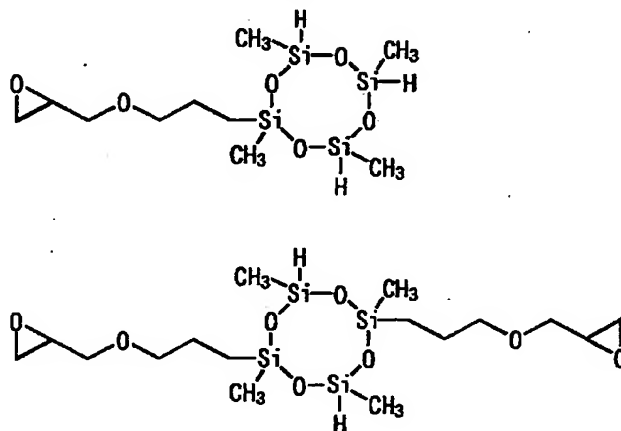
【0167】本発明の電子材料を用いて半導体装置を製造することができる。この場合、本発明の電子材料を上記したような用途に使用し、通常の方法によって半導体装置を製造すればよい。

【0168】半導体装置とは、各種半導体を含む装置であり、例えば、DIP、QFP、SOP、TSOP、PGA、CSP、BGA、PIレジンやセラミックやBTレジンやFR4等各種サブストレートを用いたFCBGA、QFN、TAB、ウェハレベルCSP等の各種ICパッケージや、発光ダイオード素子やモジュール、光センサー素子やモジュール等が挙げられる。

【0169】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 1Lの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン200g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン200gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50℃に加熱、攪拌した。アリルグリシジルエーテル95.0g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 31.5μL、トルエン5*



(合成例2) 2Lの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン600g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン600gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50℃に加熱、攪拌した。 α メチルスチレン295g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 94.5μL、トルエン150gの混合物を滴下漏斗から、40分かけて滴下した。100℃に昇温し4時間加熱した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部が α メチルスチレンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Bと称する)。また、1, 2-ジブロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、6.43mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発

* 0gの混合物を滴下漏斗から、30分かけて滴下した。1時間同温で加熱した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がアリルグリシジルエーテルとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Aと称する)。また、1, 2-ジブロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、6.63mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

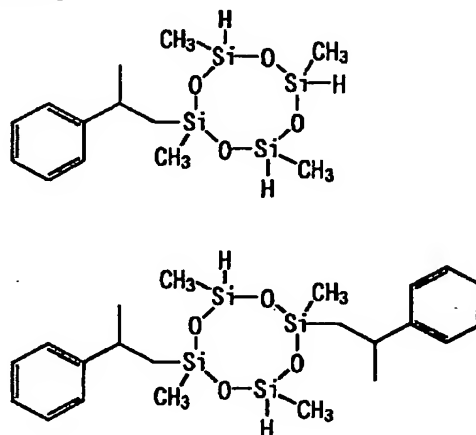
【0170】

【化37】

明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

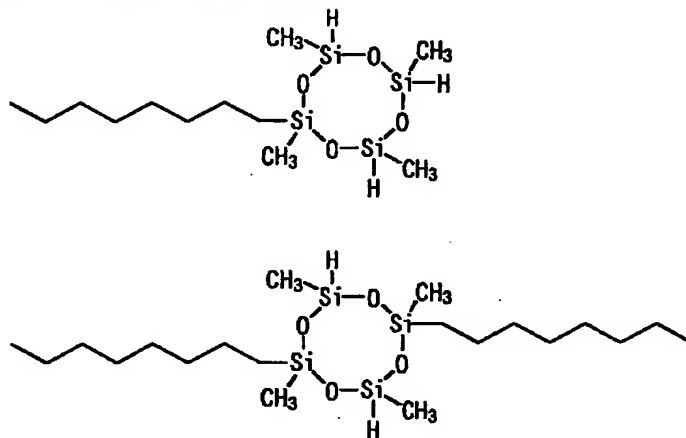
【0171】

【化38】



(合成例3) 200mLの四口フラスコに、磁気攪拌

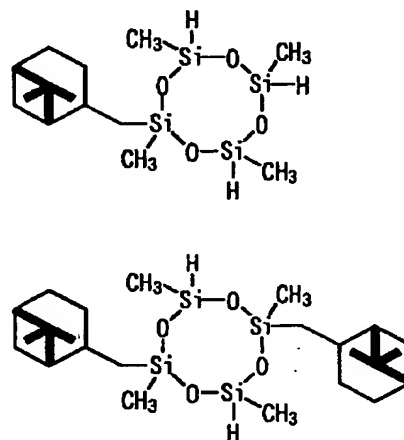
子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン40g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン38.8gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50℃に加熱、攪拌した。1-オクテン18.1g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）6.1μL、トルエン10gの混合物を滴下漏斗から、35分かけて滴下した。40分同温で加熱した後、未反応の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部が*



（合成例4）500mLの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン60g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン60gを入れ、3%酸素含有窒素雰囲気下オイルバス中で85℃に加熱、攪拌した。βビネン34.1g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）18.2μL、トルエン34gの混合物を滴下漏斗から、15分かけて滴下した。3時間同温で加熱した後、未反応の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がβビネンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（B）成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の（C）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0173】

【化40】



（合成例5）500mLの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン60g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン60gを入れ、3%酸素含有窒素雰囲気下オイルバス中で85℃に加熱、攪拌した。2、4、4-トリメチルペンテン28.1g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）18.2μL、トルエン28gの混合物を滴下漏斗から、15分かけて滴下した。3時間同温で加熱した後、未反応の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRにより

* 1-オクテンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった（反応物Cと称する）。また、1、2-ジブロモエタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、6.82mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（B）成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の（C）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0172】

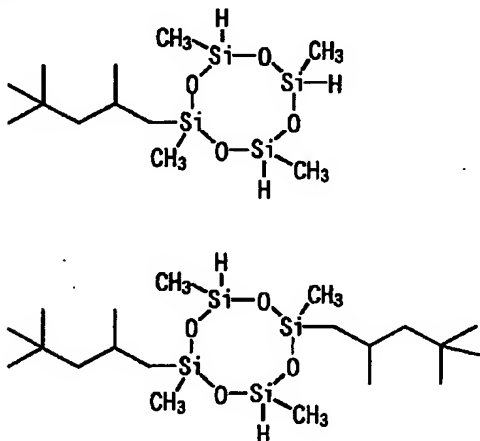
【化39】

51

りこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン Si-H 基の一部が2、4、4-トリメチルペンテンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった。また、1、2-ジブロモメタンを内部標準に用いて $^1\text{H-NMR}$ により Si-H 基の含有量を求めたところ、 6.88mmol/g の Si-H 基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の

【0174】

【化41】

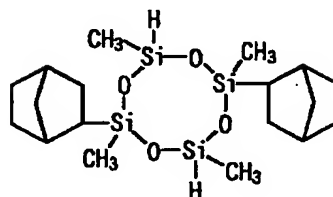
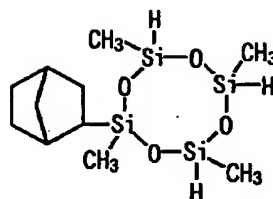


(合成例6) 500mLの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン60g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン60gを入れ、3%酸素含有窒素雰囲気下オイルバス中で85℃に加熱、攪拌した。ノルボルニレン23.5g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)18.2μL、トルエン24gの混合物を滴下漏斗から、15分かけて滴下した。3時間同温で加熱した後、未反応の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。 $^1\text{H-NMR}$ によりこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン Si-H 基の一部がノルボルニレンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0175】

【化42】

52



10

20

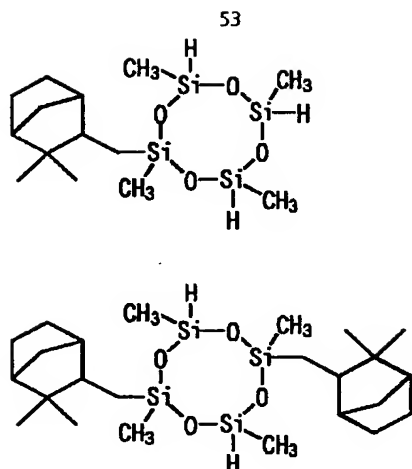
30

40

(合成例7) 500mLの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン60g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン60gを入れ、3%酸素含有窒素雰囲気下オイルバス中で85℃に加熱、攪拌した。カンフェン34.1g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)18.2μL、トルエン34gの混合物を滴下漏斗から、15分かけて滴下した。3時間同温で加熱した後、未反応の1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。 $^1\text{H-NMR}$ によりこのものは1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン Si-H 基の一部がカンフェンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Dと称する)。また、1、2-ジブロモメタンを内部標準に用いて $^1\text{H-NMR}$ により Si-H 基の含有量を求めたところ、 5.41mmol/g の Si-H 基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0176】

【化43】

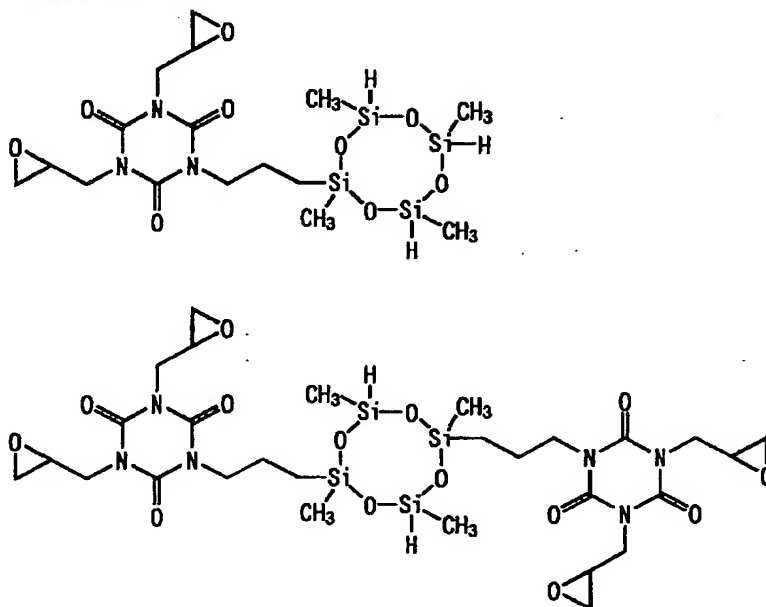


(合成例8) 1 Lの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン200 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン200 gを入れ、3%酸素含有窒素雰囲気下オイルバス中で100℃に加熱、攪拌した。モノアリルジメチルシロキサン

* グリシジルイソシアヌレート234 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有) 503 μL、トルエン234 gの混合物を滴下漏斗から、20分かけて滴下した。30分同温で加熱した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン中のSi-H基の一部がモノアリルジグリシジルイソシアヌレートとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Eと称する)。また、1, 2-ジブロモエタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSi-H基の含有量を求めたところ、3.91 mmol/gのSi-H基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0177】

【化44】

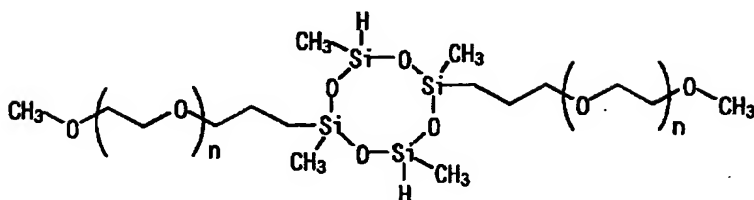
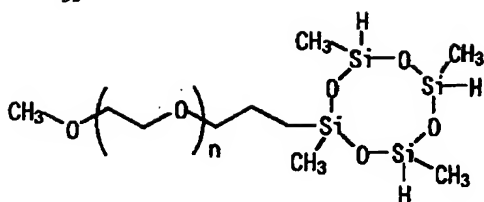


(合成例9) 300 mLの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン40 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン40.0 gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50℃に加熱、攪拌した。数平均分子量400の片末端アリル化ポリエチレングリコール66.7 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt%含有) 5.42 μL、トルエン50 gの混合物を滴下漏斗から、35分かけて滴下した。1時間同温で加熱した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシ

クロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSi-H基の一部が片末端アリル化ポリエチレングリコールとヒドロシリル化反応したものであることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。

【0178】

【化45】

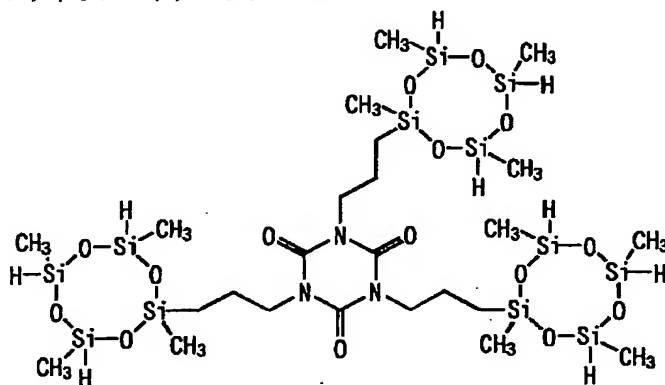


(合成例10) 5Lの二口フラスコに、攪拌装置、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン1800g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1440gを入れ、120℃のオイルバス中で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート200g、トルエン200g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)1.44m1の混合液を50分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま6時間加温、攪拌した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH*

*基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものであることがわかった(反応物Fと称する)。また、1, 2-ジブロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、8.08mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

[0179]

[化46]



(実施例1~12、比較例) (A)成分としてビスフェノールAのジアリルエーテルあるいはトリアリルイソシアヌレートを用い、(B)成分として合成例1~3で合成した反応物A~Cおよび合成例10で合成した反応物Jを用い、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体を用いて表に示した配合で硬化性組成物を作成した。硬化性組成物を混合し、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/10時間の条件で段階的加熱を行い無色透明の板状の硬化物を

得た。この硬化物を用いてTgおよび耐熱衝撃性を調べた。(Tgは3mmx5mmx30mmの角柱状試験片を用いて引張りモード、測定周波数10Hz、歪0.1%、静/動力比1.5、昇温速度5℃/分の条件にて測定した動的粘弾性測定(アイティー計測制御社製DVA-200使用)のtanδのピーク温度により求めた。耐熱衝撃性は3mmx5mmx30mmの角柱状試験片を用いて、250℃に加熱したハンダ槽に10秒間浸漬した後すぐに20℃の水浴に3秒間浸漬して試験片の状態を目視で観察し、クラックのないものを○、クラックのあるものを×とした。)

[0180]
[表1]

配合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1
ビスフェノールAジアルキルエーテル	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g	5.0g	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g	1.90g	10.0g
ジアルキルアスレート						10.0g	5.0g	10.0g				8.10g	
ジアルキルアスレート													
実施例A	9.79g		4.90g		18.2g			9.09g					
実施例B		10.1g				18.7g			9.37g				
実施例C							13.6g	9.83g	9.83g				
実施例D				12.0g									
実施例E													
実施例F			4.02g							7.46g		21.5g	14.9g
白金触媒溶液			58.8mg	4.4mg	84.6mg	115mg	70.8g	83.8mg	84.6mg	122mg	122mg	94.5mg	74.7mg
硬化剤	97.8mg	30.3mg	96.8mg	96.0mg	84.6mg	86.1mg	70.8g	83.8mg	84.6mg	122mg	122mg	94.5mg	74.7mg
硬化剤1	1.13g	1.01g	949mg	1.10g	1.41g	1.44g	1.18g	1.40g	1.41g	1.31g	2.04g	1.88g	1.26g
硬化剤2	228mg	20.1mg	189mg	220mg	282mg	287mg	239mg	279mg	282mg	283mg	408mg	315mg	249mg
白金触媒濃度 (ppm)	0.23	0.80	0.80	0.28	0.19	0.19							5.0
硬化温度 (°C)	-2	33	58		77	68	28	51	61	91	87	75	132
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐熱衝撃性													

白金触媒溶液:白金ジニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)
硬化剤:1-エチニルシクロヘキサンオール
硬化剤1:グリントキンプロピルトリメチンラン
硬化剤2:アルミニウムトリスエチルアセテート

(30)

特開2003-261783
58

[0181]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を用いることにより、ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、熱衝撃試験でのクラックの発生が抑制される。従って、これを用いて信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC02W AC02X BB00W BB00X
BG00X BG02W CC03W CC03X
CF00W CF00X CG00W CG00X
CH00W CH00X CL00W CL00X
CM04W CM04X CP03X GH01
GJ00 GP00 GQ00 GQ01
4M109-AA01 CA21 EA11 EB02 EC03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261783

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/02

C08L 83/05

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2002-063120

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.2002

(72)Inventor : OUCHI KATSUYA

IDE MASAHIRO

FUJITA MASAYUKI

IWAHARA TAKANAO

(54) CURABLE COMPOSITION, COMPOSITION FOR ELECTRONIC MATERIAL, SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition with suppressed occurrence of cracks in thermal shock tests in a heat-curable resin using a hydrosilylating reaction as a curing reaction, a composition for electronic materials, a semiconductor device using the same, and a method for producing the semiconductor device using the same.

SOLUTION: The curable composition consists essentially of (A) an organic compound containing at least two carbon-carbon double bonds having reactivity with SiH groups in one molecule, (B) a compound containing at least two SiH groups in one molecule and (C) a hydrosilylating catalyst. The component (B) is a compound which can be obtained by carrying out the hydrosilylating reaction of a compound (α) containing one carbon-carbon double bond having the reactivity with an SiH group in one molecule with a chain and/or a cyclic polyorganosiloxane (β) having at least three SiH groups in one molecule.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

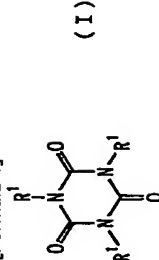
[Claim 1]An organic compound which contains a carbon-carbon double bond which has the (A) SiH group and reactivity in [at least two] one molecule, a compound which contains at least two SiH groups in one molecule (B), a hardenability constituent which contains the (C) hydrosilylation catalyst as an essential ingredient characterized by comprising the following.

(B) A compound in which an ingredient contains a carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity in [one] one molecule (alpha). They are at least three SiH groups in one molecule.

[Claim 2](A) The hardenability constituent according to claim 1 making that an ingredient contains 1-6 vinyl groups in one molecule of (b)s, that a (**) molecular weight is less than 900, and for viscosity in (**) 23 ** to be less than 1000 poise into an indispensable condition.

[Claim 3](A) An ingredient is following general formula (I).

[Formula 1]



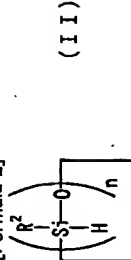
(the organic group of the monovalence of the carbon numbers 1-50 may be expressed, and each R¹ may differ or that of R¹ in a formula may be the same.) — the hardenability constituent according to claim 1 or 2 being an organic compound expressed.

[Claim 4](alpha) The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein an ingredient is hydrocarbon of the carbon numbers 7-10.

[Claim 5](alpha) The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3, wherein an ingredient is allyl glycidyl ether.

[Claim 6](beta) An ingredient is following general formula (II).

[Formula 2]



(among a formula, R⁵R² expresses the organic group of the carbon numbers 1-6, and n expresses the number of 3-10.) — the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 5 being the annular polyorganosiloxane which is expressed, and which has at least three SiH groups in one molecule.

[Claim 7]A constituent for electronic industry materials which consists of the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]A semiconductor device using the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6.
[Claim 9]A manufacturing method of a semiconductor device using the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hardenability constituent and relates to the manufacturing method of a still more detailed hardenability constituent with high thermal shock resistance and the becoming constituent for electronic industry materials, the semiconductor device using it, and the semiconductor device using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since thermosetting resin including the epoxy resin used for a hardenability constituent generally has weak character, A crack may arise in the spalling test applied as an examination for an electronic industry material use, especially a charge use of a semiconductor edge strip, etc., In order to improve this, in the case of the epoxy resin, use of a polyamide hardening agent, introduction of the silicone architecture by denaturation, etc. are applied (Masaki Shimbo work "epoxy resin handbook" etc.). [0003] The thermosetting resin which uses a hydrosilylation reaction as a hardening reaction as new thermosetting resin on the other hand is proposed (JP 2582524.B, JP 05-295270.A). There was a case where generating of the crack in a spalling test became a problem also in these.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in the thermosetting resin which uses a hydrosilylation reaction as a hardening reaction, the purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the hardenability constituent and the constituent for electronic industry materials in which generating of the crack in a spalling test was controlled, the semiconductor device using it, and the semiconductor device using it.

[0005]

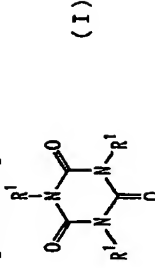
[Means for Solving the Problem] An organic compound in which this invention persons contain wholeheartedly a carbon-carbon double bond which has the (A) SiH group and reactivity in [at least two] one molecule as a result of research in order to solve this technical problem, (B) In a compound which contains at least two SiH groups in one molecule, and a hardenability constituent contains the (C) hydrosilylation catalyst as an essential ingredient, (B) A compound (alpha) which contains a carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity as an ingredient in [one] one molecule, By considering it as a hardenability constituent using a compound which can obtain a chain and/or annular polyorganosiloxane (beta) which has at least three SiH groups by the ability to carry out a hydrosilylation reaction in one molecule, it found out that an aforementioned problem was solvable and resulted in this invention.

[0006] Namely, an organic compound in which this invention contains a carbon-carbon double bond which has the (A) SiH group and reactivity in [at least two] one molecule, (B) A compound, the (C) hydrosilylation catalyst which contain at least two SiH groups in one molecule, A compound (alpha) which contains a carbon-carbon double bond in which it is a hardenability constituent contained as an essential ingredient, and the (B) ingredient has a SiH group and reactivity in [one] one molecule, A chain and/or annular polyorganosiloxane (beta) which has at least three SiH groups in one molecule, It is a hardenability constituent (claim 1) being a compound which can be obtained by the ability to carry out a hydrosilylation reaction, and the (A) ingredient contains 1-6 vinyl groups in one molecule of (b/s, (**)) that a molecular weight is less than 900 and (***) — it is the hardenability constituent (claim 2) according to claim 1 making

for viscosity at 23 ** to be less than 1000 poise into an indispensable condition — the (A) ingredient — following general formula (I)

[0007]

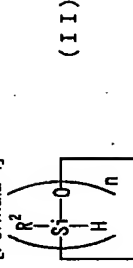
[Formula 3]



(an organic group of monovalence of the carbon numbers 1-50 may be expressed, and each R¹ may differ or that of R¹ in a formula may be the same.) — it being a hardenability constituent (claim 3) of a statement, and that it is an organic compound expressed to claim 1 by which it is characterized, or 2, (alpha) It is the hardenability constituent (claim 4) according to any one of claims 1 to 3, wherein an ingredient is hydrocarbon of the carbon numbers 7-10, (alpha) It is the hardenability constituent (claim 5) according to any one of claims 1 to 3, wherein an ingredient is allyl glycidyl ether, and an ingredient (beta) is following general formula (II).

[0008]

[Formula 4]



(R² expresses the organic group of the carbon numbers 1-6 among a formula, and n expresses the number of 3-10.) — it is expressed. It is the hardenability constituent (claim 6) according to any one of claims 1 to 5 being the annular polyorganosiloxane which has at least three SiH groups in one molecule, It is a constituent for electronic industry materials (claim 7) which consists of the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6, It is a semiconductor device (claim 8) using the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6, and is a manufacturing method (claim 9) of the semiconductor device using the hardenability constituent according to any one of claims 1 to 6.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[(A) ingredient] The (A) ingredient in this invention is explained first. (A) Especially if an ingredient is an organic compound which contains the carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity in [at least two] one molecule, it will not be limited. It is preferred that it is what does not include siloxane units (Si-O-Si) like polysiloxane organicity block copolymer or a polysiloxane organicity graft copolymer as an organic compound, and contains only C, H, N, O, S, and halogen as a composing element. In the case of a thing including siloxane units, there is a problem of gas permeation nature or crawling.

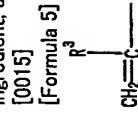
[0010] The connecting position in particular of the carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity is not limited, but may exist anywhere in intramolecular.

[0011] (A) The organic compound of an ingredient can be classified into the compound and organic monomer system compound of an organic polymer system.

[0012] As an organic polymer system compound, for example, a polyether system, a polyester system, The compound of a polyarylate system, a polycarbonate system, a saturated hydrocarbon system, an unsaturation hydrocarbon system, a polyacrylic ester system, a polyamide system, a phenolformaldehyde system (phenol resin system), and a polyimide system can be used.

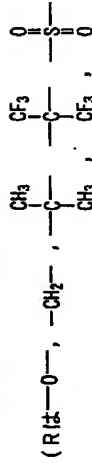
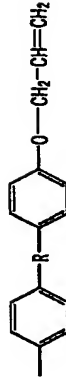
[0013] As an organic monomer system compound, compounds, these mixtures, etc. of an aliphatic hydrocarbon system, heterocyclic system, such as aromatic hydrocarbon system, straight chain systems, such as a phenol system, a bisphenol system, benzene, and naphthalene, and an alicycle system, are mentioned.

[0014](A) Although not limited especially as a carbon-carbon double bond which has a SiH group of an ingredient, and reactivity, it is following general formula (III).

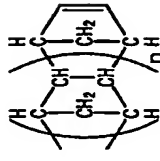




(nは5≧n≧2を満足する数を表す。),



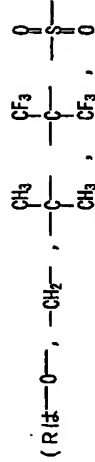
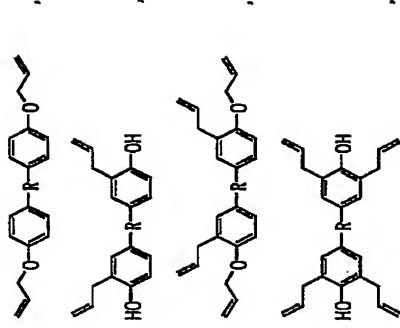
から選ばれる2種の基を表す。),



(nは0~4の数を表す。)

[0025]As a concrete example of an ingredient, (A) Diallyl phthalate, triallyl trimellitate, Diethylene-glycol bisallyl carbonate, trimethylolpropane diary ether, Pentaerythritol triaryl ether, 1,1,2,2,- tetra allyloxy ethane, Diallylideneidenepenta Elisit, triaryl cyanurate, triallyl isocyanurate, 1,2,4-TORBI nil cyclohexane and divinylbenzenes (the thing of 50 to 100% of purity.) Preferably The thing of 80 to 100% of purity, divinylbiphenyl, 1, 3-disopropenylbenzene, 1,4-disopropenylbenzene and those oligomer, 1,2-polybutadiene (1, the thing of 10 to 100% of two ratios, preferably thing of 50 to 100% of 1 and 2 ratio), allyl ether of novolac phenol, arylation polyphenylene oxide, [0026]

[Formula 12]



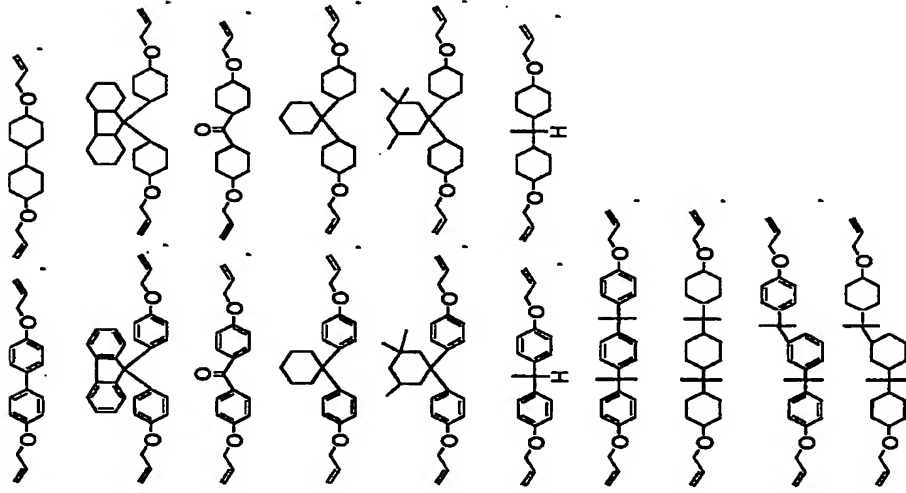
から選ばれる2種の基を表す。)



(n ≧ 1)

[0027]

[Formula 13]



What transposed the glycidyl group of the conventionally publicly known epoxy resin besides ** to the allyl group is mentioned.

[0028](A) The low molecular weight compound which is divided into a skeletal part and a carbon-carbon double bond as mentioned above, and is hard to express as an ingredient can also be used. As an example of these low molecular weight compounds, butadiene, isoprene, aliphatic series chain polyene compound systems, such as octadiene and decadiene, a cyclopentadiene, Substitution aliphatic series cyclic olefin compound systems, such as aliphatic series cyclic polyene compound systems, such as cyclohexadiene, cyclo-octadiene, a dicyclopentadiene, tricyclo pentadiene, and norbornadiene, vinylcyclopentene, and a vinylcyclohexene, etc. are mentioned.

[0029]As the above-mentioned (A) ingredient, heat resistance from a viewpoint that it may improve more. Be [what is necessary / just although 0.001 mol or more per g of (A) ingredient of carbon-carbon double bonds which have a SiH group and reactivity are contained], what is contained 0.005 mol or more per g is still more preferred, and especially a thing contained 0.008 mol or more is preferred.

[0030](A) As for a SiH group of an ingredient, and the number of carbon-carbon double bonds which have reactivity, even if small [per molecule] on the average, it is preferred [with two pieces], although it is good to exceed 2 to improve dynamics intensity more, and it is more preferred that they are three or more pieces. (A) When a SiH group of an ingredient and the number of carbon-carbon double bonds which have reactivity are one or less per 1 intramolecular, even if it reacts to the (B) ingredient, it does not become the structure of cross linkage only by becoming graft structure.

[0031]What has few content of a compound which has a derivative of a phenolic hydroxyl group and/or a phenolic hydroxyl group from a viewpoint of coloring, especially control of yellowing as a (A) ingredient is preferred. What does not contain a compound which has a derivative of a phenolic hydroxyl group and/or a phenolic hydroxyl group is preferred. With a phenolic hydroxyl group in this invention, the benzene ring, a naphthalene ring, A hydroxyl group coupled directly with an aromatic hydrocarbon core illustrated by anthracene ring etc. is shown. A derivative of a phenolic hydroxyl group shows a basis replaced in a hydrogen atom of an above-mentioned phenolic hydroxyl group by acyl groups, such as alkenyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, a vinyl group, and an allyl group, and an acetoxy group, etc.

[0032](A) It is preferred that reactivity contains one or more vinyl groups in one molecule from a viewpoint of being good, as an ingredient, and it is more preferred to contain two or more vinyl groups in one molecule. It is preferred to contain six or less vinyl groups in one molecule from a viewpoint that storage stability becomes good easily, and it is more preferred to contain four or less vinyl groups in one molecule. [0033](A) As an ingredient, from a viewpoint that dynamic heat resistance is high, and a viewpoint that there is little cobwebbing nature of raw material liquid, and a moldability and handling nature are good, less than 900 thing has a preferred molecular weight, less than 700 thing is more preferred, and less than 500 thing is still more preferred.

[0034](A) As an ingredient, in order to acquire uniform mixing with other ingredients, and good workability, as viscosity, a thing below 1000 poise is preferred in 23 **, a thing below 300 poise is more preferred, and a thing below 30 poise is still more preferred. Viscosity can be measured with E type viscosity meter.

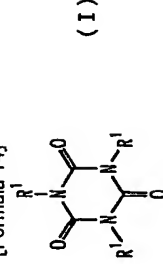
[0035]While an optical property is good like a photoelastic coefficient with a low double refraction factor being low, weatherability from a viewpoint of being good. That whose component weight ratio in the (A) ingredient of an aromatic ring is 50 or less % of the weight is preferred, 40 or less % of the weight of a thing is more preferred, and 30 or less % of the weight of a thing is still more preferred. Most desirable one does not include aromatic hydrocarbon rings.

[0036]From a viewpoint that there is little coloring of a hardened material obtained, optical transparency is high, and lightfastness is high. As an ingredient, (A) A vinylcyclohexene, a dicyclopentadiene, Triallyl isocyanurate, diaryl ether of 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, 1,2,4-TORIBI nil cyclohexane is preferred and triallyl isocyanurate, diaryl ether of 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, and especially 1,2,4-TORIBI nil cyclohexane are preferred.

(General formula I) Following general formula (I) from a viewpoint that heat resistance and transparency are high as a (A) ingredient

[0037]

[Formula 14]

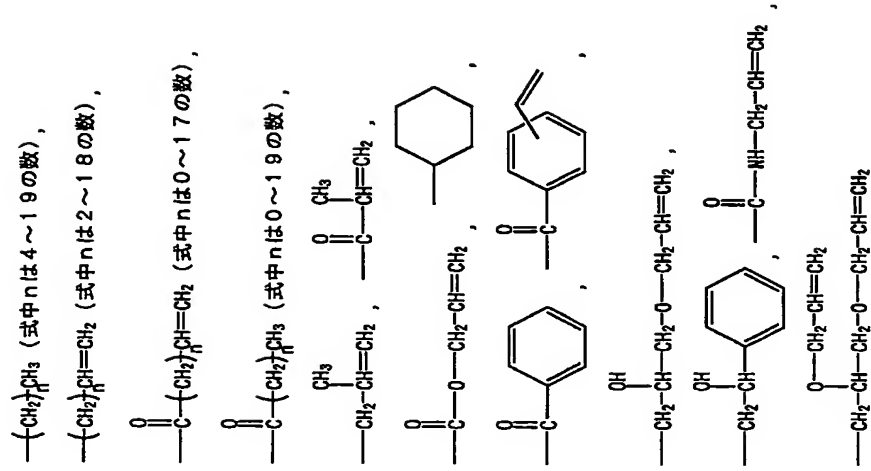


(I)

(the organic group of the monovalence of the carbon numbers 1-50 may be expressed, and each R' may differ or that of R' in a formula may be the same.) — the compound expressed is preferred.

[0038]From a viewpoint that the heat resistance of a hardened material obtained can become higher as R' of the above-mentioned general formula (I). It is preferred that it is an organic group of monovalence of the carbon numbers 1-20, it is more preferred that it is an organic group of monovalence of the carbon numbers 1-10, and it is still more preferred that it is an organic group of monovalence of the carbon numbers 1-4. As an example of these desirable R', they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a phenyl group, benzyl, a phenethyl group, a vinyl group, an allyl group, and a glycidyl group, [0039]

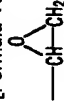
[Formula 15]



** is mentioned.

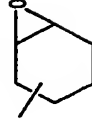
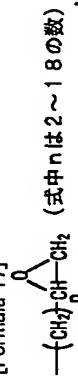
[0040]It is preferred that it is an organic group of the carbon numbers 1-50 in which at least one of three R¹ contains one or more epoxy groups from a viewpoint that an adhesive property with the various materials of the hardened material obtained can become good as R¹ of the above-mentioned general formula (I). [0041]

[Formula 16]



It is more preferred that it is an organic group of monovalence of the carbon numbers 1-50 which come out and contain one or more epoxy groups expressed. As an example of these desirable R¹, it is a glycidyl group. [0042]

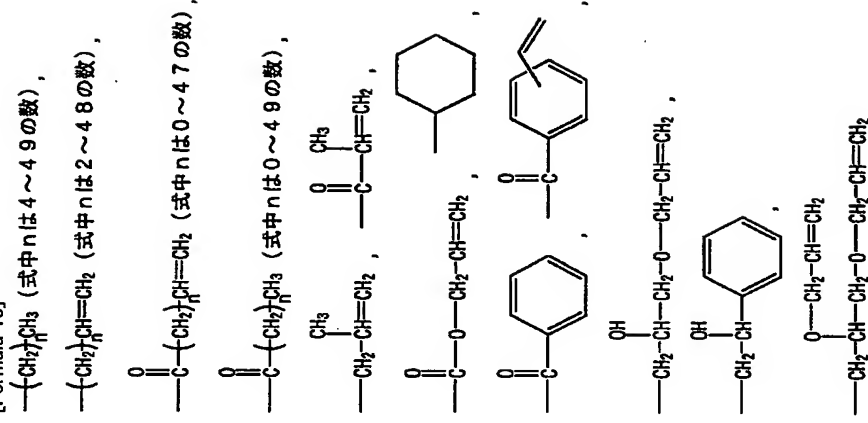
[Formula 17]



** is mentioned.

[0043]From a viewpoint that the chemical thermal stability of the hardened material obtained can become good as R¹ of the above-mentioned general formula (I). It is preferred that it is an organic group of the monovalence of the carbon numbers 1-50 which contain two or less oxygen atoms, and contain only C, H, and O as a composing element, and it is more preferred that it is a hydrocarbon group of the monovalence of the carbon numbers 1-50. As an example of these desirable R¹, they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a phenyl group, benzyl, a phenethyl group, a vinyl group, an allyl group, and a glycidyl group. [0044]

[Formula 18]



** is mentioned.

[0045]As R¹ of the above-mentioned general formula (I), it is at least one of three R¹ from a viewpoint that reactivity becomes good. [0046]

[Formula 19]



It is preferred that it is an organic group of the monovalence of the carbon numbers 1-50 which come out and contain one or more bases expressed, and it is following general formula (III).

[0047]

[Formula 20]



(R² in a formula expresses a hydrogen atom or a methyl group.) — it is more preferred that it is an organic group of the monovalence of the carbon numbers 1–50 containing one or more bases expressed — the inside of three R¹ — at least two — following general formula (V)

[0048]

[Formula 21]

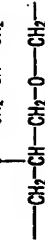
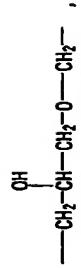
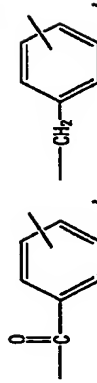
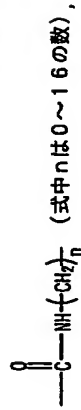
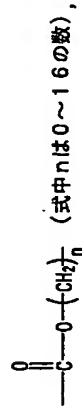
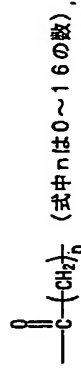
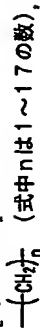


(R⁵ in a formula the organic group of the bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–48)

[express and] R⁶ expresses a hydrogen atom or a methyl group. It is still more preferred that it is an organic compound (two or more R⁵ and R⁶ may differ from each other, respectively, or may be the same.) expressed.

[0049]Although R⁵ of the above-mentioned general formula (V) is an organic group of the bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–48, From a viewpoint that the heat resistance of the hardened material obtained can become higher, It is preferred that it is an organic group of the bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–20, it is more preferred that it is an organic group of the bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–10, and it is still more preferred that it is an organic group of the bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–4. As the example of these desirable R², [0050]

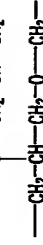
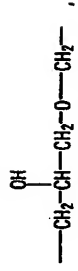
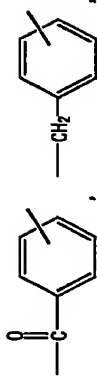
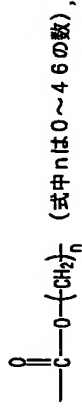
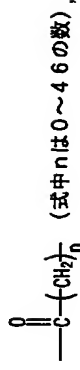
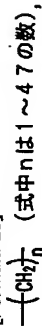
[Formula 22]



** is mentioned.

[0051]From a viewpoint that the chemical thermal stability of a hardened material obtained can become

good as R⁵ of the above-mentioned general formula (V). It is preferred that it is an organic group of bivalence of the carbon numbers 1–48 which contain direct coupling or two oxygen atoms or less, and contain only C, H, and O as a composing element, and it is more preferred that it is a hydrocarbon group of bivalence of direct coupling or the carbon numbers 1–48. As the example of these desirable R⁵, [0052]

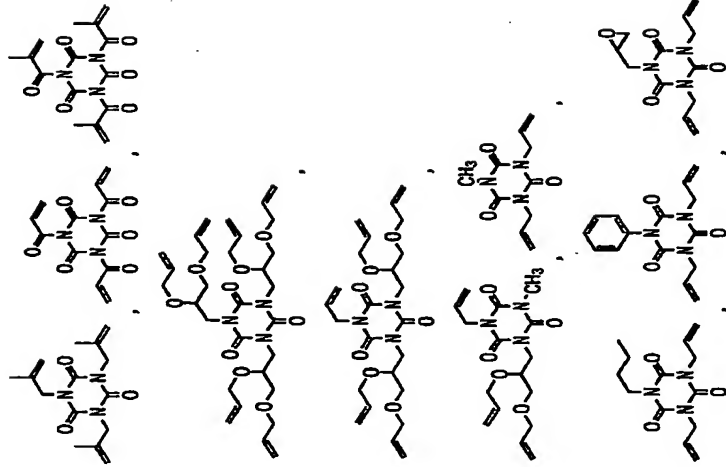


[0053]Although R⁶ of the above-mentioned general formula (V) is a hydrogen atom or a methyl group, from a viewpoint that reactivity is good, its hydrogen atom is preferred.

[0054]However, also in the desirable example of an organic compound expressed with the above general formula (I)s, it is required to contain the carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity in [at least two] one molecule. It is more preferred that it is an organic compound which contains the carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity from a viewpoint that heat resistance may be improved more in [three or more] one molecule.

[0055]As a desirable example of an organic compound expressed with the above general formula (I)s, it is triallyl isocyanurate, [0056]

[Formula 24]



** is mentioned.

[0057]Independent, two or more sorts of things are mixed, and the organic compound expressed with general formula (I) which was described above can be used.

The compound which has a SiH group which are ((B) Ingredient), next the (B) ingredient is explained. The compound (alpha) which contains the carbon-carbon double bond which the (B) ingredient of this invention is a compound which contains at least two SiH groups in one molecule, and has a SiH group and reactivity in [one] one molecule, it is a compound which can obtain the chain and/or annular polyorganosiloxane (beta) which has at least two SiH groups by the ability to carry out a hydrosilylation reaction in one molecule.

(alpha) Especially if an ingredient (alpha) is a compound which contains a carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity in [one] one molecule, it will not be limited here, but (ingredient). (B) In a point that the (A) ingredient and compatibility become good in an ingredient, It is preferred that it is what does not include siloxane units (Si-O-Si) like polysiloxane organicity block copolymer or a polysiloxane organicity graft copolymer as a compound, and contains only C, H, N, O, S, and halogen as a composing element.

[0058](alpha) A connecting position in particular of a carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity is not limited, but may exist anywhere in intramolecular.

[0059](alpha) A compound of an ingredient can be classified into a compound and a monomer system compound of a polymer system.

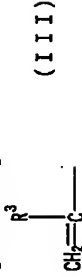
[0060]As a polymer system compound, for example, a polysiloxane system, a polyether system, A compound of a polyester system, a polyacrylate system, a polycarbonate system, a saturated hydrocarbon system, an unsaturation hydrocarbon system, a polyacrylic ester system, a polyamide system, a phenolformaldehyde system (phenol resin system), and a polyimide system can be used.

[0061]As a monomer system compound, a compound of aliphatic hydrocarbon system:heterocyclic systems, such as aromatic hydrocarbon system:straight chain systems, such as a phenol system, a

bisphenol system, benzene, and naphthalene, and an alicycle system, compounds of a silicon system, these mixtures, etc. are mentioned.

[0062](alpha) Although not limited especially as a carbon-carbon double bond which has a SiH group of an ingredient, and reactivity, it is following general formula (III).

[0063]
[Formula 25]



(R³ in a formula expresses a hydrogen atom or a methyl group.) — the basis shown is preferred from a reactant point. From the ease of acquisition of a raw material, [0064]

[Formula 26]

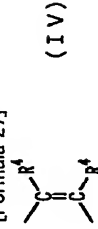


Especially the basis shown is preferred.

[0065](alpha) As a carbon-carbon double bond which has a SiH group of an ingredient, and reactivity, it is following general formula (IV).

[0066]

[Formula 27]



(R⁴ in a formula expresses a hydrogen atom or a methyl group.) — an alicyclic basis shown is preferred from a point that the heat resistance of a hardened material is high. From an ease of acquisition of a raw material, [0067]

[Formula 28]



Especially the alicyclic basis shown is preferred.

[0068]The carbon-carbon double bond which has a SiH group and reactivity may be coupled directly with the skeletal part of an ingredient (alpha), and the covalent bond may be carried out via the substituent more than divalent. Especially if it is a substituent of the carbon numbers 0-10 as a substituent more than divalent, it will not be limited, but that in which the (B) ingredient contains only C, H, N, O, S, and halogen as a composing element in the point that the (A) ingredient and compatibility become good easily is preferred. As the example of these substituents, [0069]

[Formula 29]

less than 150 **, and it is most preferred that it is not less than 170 **. It can ask for glass-transition temperature as a temperature tandelta indicates the maximum to be in dynamic viscoelasticity measurement.

[0076](alpha) In a point that the heat resistance of a hardened material obtained becomes high as an ingredient, it is preferred that it is a hydrocarbon compound. In this case, a minimum of a desirable carbon number is 7 and a maximum of a desirable carbon number is 10.

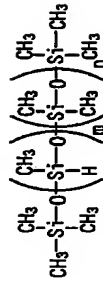
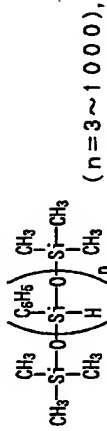
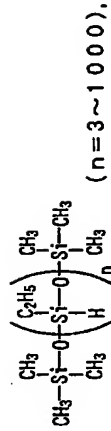
[0077](alpha) As an ingredient, it may have other reactant groups. As a reactant group in this case, an epoxy group, an amino group, a radical polymerization nature unsaturation group, a carboxyl group, an isocyanate group, hydroxyl, alkoxy silyl groups, etc. are mentioned. When it has these functional groups, intensity of a hardened material obtained by the adhesive property of a hardenability constituent obtained becoming high easily becomes high easily. From a point that an adhesive property can become higher, an epoxy group is preferred among these functional groups. In a point that the heat resistance of a hardened material obtained becomes high easily, it is preferred to average a reactant group and to have in [one or more] one molecule. Specifically, monoallyl diglycidyl isocyanurate, allyl glycidyl ether, allyloxy ethyl methacrylate, allyloxy ethyl acrylate, vinyltrimetoxysilane, etc. are mentioned.

[0078]A single thing may be used as above (alpha) ingredients, and it may use combining two or more things.

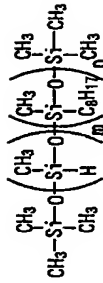
(beta) An ingredient is a chain and/or annular polyorganosiloxane which has at least two SiH groups in one molecule (beta). (ingredient)

[0079]concrete — for example [0080]

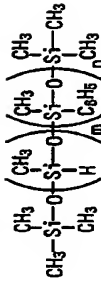
[Formula 32]



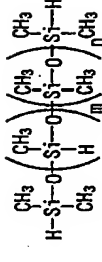
(m=3~1000、n=0~1000)



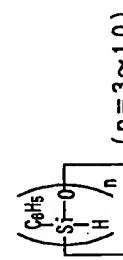
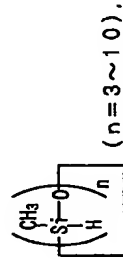
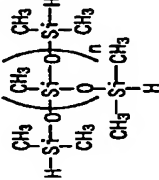
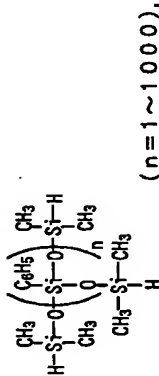
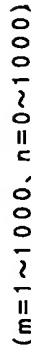
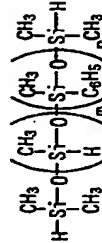
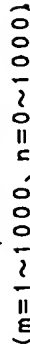
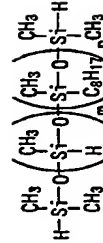
(m=3~1000、n=0~1000)



(m=3~1000、n=0~1000)



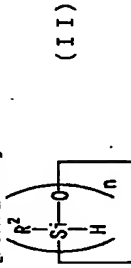
[0081]
[Formula 33]



*****. From a viewpoint that compatibility with an ingredient (alpha) becomes good easily here to following general formula (II)

[0082]

[Formula 34]



(among a formula, R² expresses the organic group of the carbon numbers 1-6, and n expresses the number of 3-10.) — the annular polyorganosiloxane which is expressed and which has at least three SiH groups in one molecule is preferred.

[0083]As for substituent R² in a compound expressed with general formula (II), it is preferred that it is what comprises C, H, and O, it is more preferred that it is a hydrocarbon group, and it is still more preferred that it is a methyl group.

[0084]From acquisition ease etc., it is preferred that it is 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane. [0085]A thing [a thing] described above and which are independent, or mixes two or more sorts of things, and is used is possible for an ingredient in some numbers (beta).

(alpha) The (B) ingredient of this invention is a compound which can obtain an ingredient (alpha) and an ingredient (beta) by the ability to carry out a hydrosilylation reaction (reaction of an ingredient and an ingredient (beta)).

[0086]When the hydrosilylation reaction of an ingredient (alpha) and the ingredient (beta) is carried out, a mixture of two or more compounds containing the (B) ingredient of this invention may be obtained, but without separating the (B) ingredient from there, it can use with a mixture and a hardenability constituent of this invention can also be created.

[0087](alpha) The mixing ratio of an ingredient (alpha) in a case of carrying out the hydrosilylation reaction of an ingredient and the ingredient (beta), and an ingredient (beta). Although not limited in particular, when intensity of a hardened material by hydrosilylation with the (B) ingredient and the (A) ingredient which are obtained is considered, since a direction with many SiH groups of the (B) ingredient is preferred, it is preferred that a ratio with the number (Y) of a carbon-carbon double bond which generally has reactivity with a SiH group in the aforementioned (alpha) ingredient, and SiH groups in the aforementioned (beta) ingredient is Y/X>2, and it is more preferred that it is Y/X>3. From a point that compatibility with the (A) ingredient of the (B) ingredient becomes good easily, it is preferred that it is 10 > Y/X and it is more preferred that it is 5 > Y/X.

[0088](alpha) A suitable catalyst may be used when carrying out the hydrosilylation reaction of an ingredient and the ingredient (beta). As a catalyst, the following can be used, for example. A thing which made carriers, such as a simple substance of platinum, alumina, silica, and carbon black, support solid platinum. A complex with chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., Platinum-olefin complex (for example, it Pt(CH₂=CH-CH₂-CH₂-PPh₃)₂ and Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂, Platinum-vinyl siloxane complex (for example, it Pt(ViMe₂-SiOSiMe₂-Vi)₂, and Pt(MaViSiO)₄ m, a platinum-phosphine complex. (For example, Pt(PPh₃)₄, Pt(PBu₃)₄, a platinum-phosphite complex (for example, Pt[P(OPh)₃]₄ and [Pt(P(OBu)₃]₄ (among a formula, a methyl group and Bu express a butyl group, Vi expresses a vinyl group, Ph expresses a phenyl group as for Me, and n and m) An integer is shown. A platinum-hydrocarbon complex indicated in dicarbonyl chloroplatinum, a curd SHUTETO (Karstedt) catalyst, U.S. Pat. No. 3159601 of Ashby (Ashby), and the No. 3159682 specification, and a platinum alcoholate catalyst indicated in a U.S. Pat. No. 3220972 specification of RAMORO (Lamoreaux) is mentioned. A platinum chloride-olefin complex indicated in a U.S. Pat. No. 3516946 specification of Modic (Modic) is also useful in this invention.

[0089]As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl(PPh)₃, RhAl₃, RhAl₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂and2H₂O, NiCl₂, TiCl₄, etc. are mentioned.

[0090]In these, chloroplatinic acid, a platinum-olefin complex, a platinum-vinyl siloxane complex, etc. are preferred from a point of catalytic activity. These catalysts may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0091]Although an addition in particular of a catalyst is not limited, in order to have sufficient hardenability and to hold down cost of a hardenability constituent comparatively low a minimum of a desirable addition, (beta) as opposed to 1 mol of SiH groups of an ingredient — 10⁻⁸ mol — are 10⁻⁶ mol more preferably and a maximum of a desirable addition receives 1 mol of SiH groups of an ingredient (beta) — 10⁻¹ mol — it is 10⁻² mol more preferably.

[0092]It is possible to use a co-catalyst together for the above-mentioned catalyst, and as an example The Lynn system compounds, such as triphenyl phosphine, Amine system compounds, such as sulfur— systems compounds, such as sulfur of acetylene alcohol system compounds, such as 1, such as dimethyl maleate, 2-diester system compound, and a 2-hydroxy-2-methyl-1-butene, and a simple substance, and triethylamine, etc. are mentioned. a minimum [as opposed to / although an addition in particular of a co-catalyst is not limited / 1 mol of hydrosilylation catalysts] of a desirable addition — 10⁻² mol — it is 10⁻¹ mol more preferably — a maximum of a desirable addition — 10² mol — it is 10 mol more preferably. [0093]Although various methods can be taken as the method of mixing of an ingredient (alpha) in a case of

making it react, an ingredient (beta), and a catalyst, a method of mixing ***** (beta) for what mixed a catalyst for an ingredient (alpha) is preferred. (alpha) Control of a reaction is difficult in case of a method of mixing a catalyst into a mixture of an ingredient and an ingredient (beta). (beta) Since it has moisture and reactivity which an ingredient is mixing under existence (beta) of a catalyst when taking a method of mixing an ingredient (alpha) to what mixed a catalyst with an ingredient, it may deteriorate. [0094]Although many things can be set up as reaction temperature, 30 ** of minimums of a desirable temperature requirement are 50 ** more preferably in this case, and 200 ** of maximums of a desirable temperature requirement are 150 ** more preferably. It is not practical if reaction time for making it fully react will become long if reaction temperature is low, and reaction temperature is high. Although a reaction may be performed at a fixed temperature, a multi stage story or per-continuum temperature may be changed if needed.

[0095]A pressure of reaction time and reaction time can also be set up variously if needed.

[0096]A solvent may be used in the case of a hydrosilylation reaction. A solvent which can be used is not what is limited especially unless a hydrosilylation reaction is checked. If it illustrates concretely,

hydrocarbon system solvents, such as benzene, toluene, hexane, and heptane, Halogen system solvents, such as ketone solvent [such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran 1, 4-dioxane, 1,3-dioxolane and diethylether, acetone, and methyl ethyl ketone,], chloroform, methylene chloride, 1, and 2-dichloroethane, can be used conveniently. A solvent can also be used as two or more kinds of mixed solvents. As a solvent, toluene, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, and chloroform are preferred. The amount of solvents to be used can also be set up suitably.

[0097]In addition, various additive agents may be used for the purpose of controlling reactivity etc.

[0098](alpha) After making an ingredient and an ingredient (beta) react, a solvent or/and an unreacted (alpha) ingredient or/, and (beta) an ingredient are also removable. Since the (B) ingredient obtained does not have volatile matter content, it is hard to produce a problem of a void by volatilization of volatile matter content, and a crack by removing such volatile matter content in hardening with the (A) ingredient. As a method of removing, processing by activated carbon, aluminum silicate, silica gel, etc. besides for example, decompression devolatilization, etc. are mentioned. When carrying out decompression devolatilization, processing at low temperature is preferred. A maximum of a desirable temperature in this case is 100 **, and is 60 ** more preferably. If it processes at an elevated temperature, it will be easy to be accompanied by deterioration of thickening etc.

((C) ingredient) A hydrosilylation catalyst which is next the (C) ingredient is explained.

[0099]As a hydrosilylation catalyst, especially if there is catalytic activity of a hydrosilylation reaction, will not be limited, but, For example, a thing which made carriers, such as a simple substance of platinum, alumina, silica, and carbon black, support solid platinum, A complex with chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., Platinum-olefin complex (for example, it $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}-)_2(\text{PPh}_3)_3$ - 2 and) $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$, Platinum-vinyl siloxane complex (for example, it $\text{Pt}(\text{VIme}-_2\text{SiOSiMe}_2)_2$ Vi - n and) $\text{Pt}[(\text{MeVSiO})_4]_m$, a platinum-phosphine complex. (For example, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$, a platinum-phosphite complex (for example, $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ and $[\text{Pt}(\text{POBu})_3]_4$ (among a formula, a methyl group and Bu express a butyl group, Vi expresses a vinyl group, Ph expresses a phenyl group as for Me, and n and m show an integer.), dicarbonyl dichloroplatinum, and a curt SHUTETO (Karstedt) catalyst. A platinum alcoholate catalyst indicated in a platinum-hydrocarbon complex indicated in U.S. Pat. No. 3159601 of Ashby (Ashby) and the No. 3159662 specification and a U.S. Pat. No. 3220972 specification of RAMORO (Lamoreaux) is mentioned. A platinum chloride-olefin complex indicated in a U.S. Pat. No. 3516946 specification of Modic (Modic) is also useful in this invention.

[0100]As an example of catalysts other than a platinum compound, $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$, RhCl_3 , RhAl_2O_3 , RuCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , PdCl_2 and H_2O , NiCl_2 , TiCl_4 , etc. are mentioned.

[0101]In these, chloroplatinic acid, a platinum-olefin complex, a platinum-vinyl siloxane complex, etc. are preferred from a point of catalytic activity. These catalysts may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0102]Although an addition in particular of a catalyst is not limited, in order to have sufficient hardenability and to hold down cost of a hardenability constituent comparatively low a minimum of a desirable addition,

(B) as opposed to 1 mol of SiH groups of an ingredient — 10^{-8} mol — are 10^{-6} mol more preferably and a maximum of a desirable addition receives 1 mol of SiH groups of an ingredient (beta) — 10^{-1} mol — it is 10^{-2} mol more preferably.

[0103]It is possible to use a co-catalyst together for the above-mentioned catalyst, and as an example The Lynn system compounds, such as triphenyl phosphine, Amine system compounds, such as sulfur-systems compounds, such as sulfur of acetylene alcohol system compounds, such as 1, such as dimethyl maleate, 2-diester system compound, and a 2-hydroxy-2-methyl-1-butene, and a simple substance, and triethylamine, etc. are mentioned. a minimum [as opposed to / although an addition in particular of a co-catalyst is not limited / 1 mol of hydrosilylation catalysts] of a desirable addition — 10^{-2} mol — it is 10^{-1} mol more preferably — a maximum of a desirable addition — 10^2 mol — it is 10 mol more preferably.

(Mixing) The mixing ratio of the (A) ingredient which was described above, and the (B) ingredient, In a ratio [as opposed to / especially unless required intensity is lost, are not limited, but / number (X) of a carbon-carbon double bond in the (A) ingredient of the number of SiH groups in the (B) ingredient (Y)], a minimum of a desirable range — $Y/X \geq 0.3$ — more — desirable — $Y/X \geq 0.5$ — it is $Y/X \geq 0.7$ still more preferably — a maximum of a desirable range — $3 > Y/X$ — more — desirable — $2 > Y/X$ — it is $1.5 > Y/X$ still more preferably. When it shifts, sufficient intensity is not obtained or it becomes easy to carry out heat deterioration from a desirable range.

[0104](A) Although various methods can be taken as the method of mixing of an ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient, what mixed the (C) ingredient for the (A) ingredient, and a method of mixing (B) ***** are preferred. (A) Control of a reaction is difficult in case of a method of mixing the (C) ingredient into a mixture of an ingredient and the (B) ingredient. (B) Since a bottom of existence of (C) ingredient (B) ingredient has moisture in environment, and reactivity when taking a method of mixing the (A) ingredient to what mixed the (C) ingredient for an ingredient, it may deteriorate in the storage middle class.

(Additive agent)

(Concrete retarder) A concrete retarder can be used in order to adjust the reactivity of a hydrosilylation reaction in the purpose of improving the preservation stability of **, or a manufacturing process to a hardenability constituent of this invention. As a concrete retarder, a compound, an organophosphorus compound, an organic sulfur compound, a nitrogen containing compound, a tin series compound, organic peroxide, etc. containing aliphatic unsaturated bonds are mentioned, and these may be used together. As a compound containing aliphatic unsaturated bonds, propargyl alcohol, ene-yne compounds, and ester maleate are illustrated. As an organophosphorus compound, Tori ORGANO phosphoretted hydrogen, JIORUGANO phosphoretted hydrogen, ORGANO Foss John, and trio luganot phosphite are illustrated. As an organic sulfur compound, the ORGANO mercaptans, JIORUGANO sulfides, hydrogen sulfide, benzothiazole, a benzothiazole disulfide, etc. are illustrated. As a nitrogen containing compound, ammonia, the 1-3rd class alkylamine, arylamines, urea, hydrazine, etc. are illustrated. As a tin series compound, di-tin of halogenation 2 hydrate, the first tin of carboxylic acid, etc. are illustrated. As organic peroxide, di-t-butylperoxide, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, perbenzoic acid t-butyl, etc. are illustrated.

[0105]Delay activity is good among these concrete retarders, and a benzothiazole, thiazole, dimethylmaleate, and 3-hydroxy-3-methyl-1-butene is preferred from a viewpoint that raw material availability is good.

[0106]a minimum of a desirable addition to 1 mol of hydrosilylation catalysts used although various additions of a concrete retarder can be set up — 10^{-1} mol — it is 1 mol more preferably — a maximum of a desirable addition — 10^3 mol — it is 50 mol more preferably.

[0107]These concrete retarders may be used alone and may be used together two or more sorts.

(Adhesive improving agent) An adhesive improving agent can also be added in a hardenability constituent of this invention. Everything but adhesives generally used as an adhesive improving agent, for example, various coupling agents, An epoxy compound, phenol resin, coumarone-indene resin, rosin ester resin, terpene phenol resin, a alpha-methylstyrene vinyltoluene copolymer, polyethylmethylstyrene, aromatic polyisocyanate, etc. can be mentioned.

[0108]A silane coupling agent is mentioned as a coupling agent. It will not be limited especially if it is a

compound which has respectively an organic group, an existing reactant functional group, and at least one silicon group of hydrolysis nature in a molecule as a silane coupling agent. As an organic group and an

existing reactant basis, an epoxy group from a point of handling nature, an methacrylic group, At least one functional group chosen from an acrylic group, an isocyanate group, an isocyanurate group, a vinyl group, and a carbamate group is preferred, and an epoxy group, an methacrylic group, and especially an acrylic group are preferred from hardenability and an adhesive point. As a silicon group of hydrolysis nature, a point of handling nature to alkoxy silyl groups is preferred, and especially a methoxy silyl group and ethoxy silyl group is preferred from a reactant point.

[0109]As a desirable silane coupling agent, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyoxypolytriethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, The alkoxy silane which has epoxy functional groups, such as 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane : 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl triethoxysilane, 3-acryloxypropyltriethoxysilane, 3-acryloxypropyltriethoxysilane, meta-KURIROKISHI methyl trimethoxysilane, The alkoxy silane which has an methacrylic group or acrylic groups, such as meta-KURIROKISHI methyl triethoxysilane, acryloxy methyl trimethoxysilane, and acryloxy methyl triethoxysilane, can be illustrated.

[0110]Although many things can be set up as an addition of a silane coupling agent, minimums of a desirable addition to [ingredient + (B) (A) Ingredient] 100 weight section are 0.5 weight sections more preferably 0.1 weight sections, and maximums of a desirable addition are 25 weight sections more preferably 50 weight sections. If there are few additions, the adhesive improvement effect will not appear, but if there are many additions, it may have an adverse effect on hardened material physical properties.

[0111]As an epoxy compound, for example A novolac phenol type epoxy resin, A biphenyl type epoxy resin, dicyclopentadiene type epoxy resin, Bisphenol F diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, 2,2'-bis(4-glycidyloxy cyclohexyl)propane, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carbo KISHIRETO, Vinylcyclohexene dioxide, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-5,5-spiro(3,4-epoxy cyclohexane)-1,3-dioxane, A bis (3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, screw 1,2-cyclopropanedicarboxylate glycidyl ester, triglycidyl isocyanurate, monoallyl diglycidyl isocyanurate, diaryl monoglycidyl isocyanurate, etc. can be mentioned. [0112]Although many things can be set up as an addition of an epoxy compound, minimums of a desirable addition to [ingredient + (B) (A) Ingredient] 100 weight section are three weight sections more preferably 1 weight section, and maximums of a desirable addition are 25 weight sections more preferably 50 weight sections. If there are few additions, the adhesive improvement effect will not appear, but if there are many additions, it may have an adverse effect on hardened material physical properties.

[0113]These coupling agents, a silane coupling agent, an epoxy compound, etc. may be used alone, and may be used together two or more sorts.

[0114]In order to heighten an effect of a coupling agent or an epoxy compound in this invention, a silanol condensation catalyst can be used further and adhesive improvement and/or, or stabilization is possible.

Although not limited especially as such a silanol condensation catalyst, an aluminum system compound and/or, or a titanium system compound is preferred. As an aluminum system compound used as a silanol condensation catalyst, Aluminum TORISO propoxide, sec-butoxyaluminum JISOFUPOPOKISHIDO,

Aluminum alkoxides, such as aluminum NIUMUTORI sec-butoxide : Ethylacetateacetate aluminum diisopropoxide, aluminum tris (ethylacetateacetate), The aluminum chelate M (the Kawaken Fine Chemicals make, alkyl acetateacetate aluminum diisopropoxide), Aluminum chelate, such as aluminum tris (acetylacetate) and an aluminum monoacetyl acetate screw (ethylacetateacetate), can be illustrated. and aluminum chelate is more preferred from a point of handling nature. As a titanium system compound used as a silanol condensation catalyst, Titanium chelate, such as tetraalkoxy titanium;titanium tetra acetylacetate, such as tetraisopropoxy titanium and tetrabutoxytitanium; A general titanate coupling agent which has residue, such as oxyacetic acid and ethylene glycol, can be illustrated.

[0115]Although various the amount of [in case used of using a silanol condensation catalyst] can be set up, A minimum of a desirable addition to a coupling agent or/, and epoxy compound epoxy compound 100 weight section is one weight section more preferably 0.1 weight sections, and maximums of a desirable addition are 30 weight sections more preferably 50 weight sections. If there are few additions, the adhesive improvement effect will not appear, but if there are many additions, it may have an adverse effect on hardened material physical properties.

[0116]These silanol condensation catalysts may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0117]In order to heighten the adhesive improvement effect further in this invention, a source compound of a silanol can be used further and adhesive improvement and/or, or stabilization is possible. As such a source

of a silanol, alkoxy silane, such as silanol compounds, such as a triphenylsilanol and a diphenyldihydroxysilane, diphenyldimethoxysilane, a tetramethoxy silane, and methyl trimethoxysilane, can be mentioned, for example.

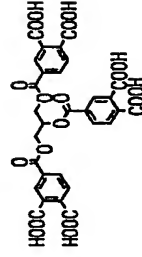
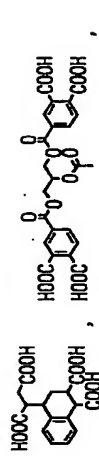
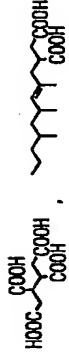
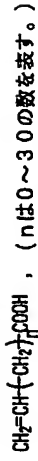
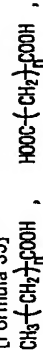
[0118]Although various the amount of [in case used of using a source compound of a silanol] can be set up, A minimum of a desirable addition to a coupling agent or/, and epoxy compound epoxy compound 100 weight section is one weight section more preferably 0.1 weight sections, and maximums of a desirable addition are 30 weight sections more preferably 50 weight sections. If there are few additions, the adhesive improvement effect will not appear, but if there are many additions, it may have an adverse effect on hardened material physical properties.

[0119]These source compounds of a silanol may be used alone, and may be used together two or more sorts.

[0120]In order to heighten an effect of a coupling agent or an epoxy compound in this invention, carboxylic acid or/, and acid anhydrides can be used, and adhesive improvement and/or, or stabilization is possible.

Although not limited especially as such carboxylic acid and acid anhydrides, [0121]

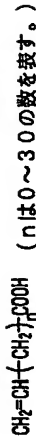
[Formula 35]



2-ethylhexanoic acid, cyclohexane carboxylic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, Methylcyclohexane dicarboxylic acid, tetrahydrophthalic acid, methyl tetrahydrophthalic acid, Methyl himic acid, norbornene dicarboxylic acid, hydrogenation methyl NAJIKU acid, Maleic acid, acetylene dicarboxylic acid, lactic acid, malic acid, citrate, tartaric acid, benzoic acid, hydroxybenzoic acid, cinnamic acid, phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, naphthalene carboxylic acid, naphthalene dicarboxylic acid and independent [those], or a compound acid anhydride is mentioned.

[0122]A thing containing a carbon-carbon double bond which has hydrosilylation reactivity among these carboxylic acid or/, and acid anhydrides, and has a SiH group and reactivity in a point of being hard to spoil the physical properties of a hardened material in which it oozes from a hardened material and the possibility of ** is acquired few is preferred, as desirable carboxylic acid or/, and acid anhydrides — for example [0123]

[Formula 36]



Tetrahydrophthalic acid, methyl tetrahydrophthalic acid and independent [those], or a compound acid anhydride

is mentioned.
 [0124]Although various the amount of [in the case used of using carboxylic acid or/, and acid anhydrides] can be set up. The minimum of a desirable addition to a coupling agent or/, and epoxy compound epoxy compound 100 weight section is one weight section more preferably 0.1 weight sections, and the maximums of a desirable addition are ten weight sections more preferably 50 weight sections. If there are few additions, the adhesive improvement effect will not appear, but if there are many additions, it may have an adverse effect on hardened material physical properties.

[0125]These carboxylic acid or/, and acid anhydrides may be used alone, and they may be used together two or more sorts.
 (Inorganic filler) To a hardenability constituent of this invention, an inorganic filler may be added if needed. When an inorganic filler is added, there is an effect in fluid prevention of a constituent, high-intensity-izing of material, low linear expansion-ization, etc. As an inorganic filler, quartz, fume silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, Fused silica, crystalline silica, superfines amorphous silica, hydrophobic superfines silica, Silica, such as spherical silica, silicon nitride, silver dust, alumina, aluminium hydroxide, Titanium oxide, glass fiber, carbon fiber, mica, carbon black, graphite, diatomite, clay, talc, calcium carbonate, magnesium carbonate, barium sulfate, an inorganic balloon, etc. can be mentioned. A viewpoint that viscosity when silica is preferred and it adds from a viewpoint that are hard to check a hardening reaction among these, and the reduction effect of a coefficient of linear expansion is large becomes low to spherical silica is still more preferred.

[0126]The surface treatment of these inorganic fillers may be carried out suitably. Alkylation processing, trimethylsilylation processing, siliconization, etc. are mentioned as a surface treatment, such as a hydrolytic silane monomer or oligomer, such as an acyloxy silane and halogenation Silang, titanium, aluminum, reed ROKISHIDO, a halogenide, etc. are added to a constituent of this invention. A method of making it reacting in a constituent or a partial reactant of a constituent, and making an inorganic filler generating in a constituent can also be mentioned.

[0128]As for these inorganic fillers, it is preferred that it is low radiation nature.
 [0129]An inorganic filler — an addition — especially — limiting — not having — although — it is desirable — an addition — a minimum — hardenability — a constituent — the whole — 20 — % of the weight — more — desirable — 30 — % of the weight — it is — it is desirable — an addition — a maximum — hardenability — a constituent — inside — 80 — % of the weight — more — desirable — 50 — % of the weight — it is . If there are few additions, the target effect will be hard to be acquired, and if there are many additions, it will be easy to become weak.

[0130]These inorganic fillers may be used alone and may be used together two or more sorts.
 (Thermosetting resin) It is the purpose of reforming the characteristic of a hardenability constituent of this invention, and it is also possible to add various thermosetting resin. As thermosetting resin, although an epoxy resin, cyanate resin, phenol resin, polyimide resin, urethane resin, etc. are illustrated, it is not limited to this. A viewpoint of excelling in the practical use characteristics, such as an adhesive property, to an epoxy resin is [among these] preferred.

[0131]As an epoxy resin, for example A novolac phenol type epoxy resin, A biphenyl type epoxy resin, dicyclopentadiene type epoxy resin, Bisphenol F diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, 2,2'-bis(4-glycidyloxy cyclohexyl)propane, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carbo KISHIRETO, A bis Vinylcyclohexene dioxide, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)-5,5-spiro(3,4-epoxy cyclohexane)-1,3-dioxane, A bis (3,4-epoxycyclohexyl)horse mackerel peat, screw 1,2-cyclopropanedicarboxylate glycidyl ester, Triglycidyl isocyanurate, monoallyl diglycidyl isocyanurate, What stiffens epoxy resins, such as diaryl monoglycidyl isocyanurate, with aliphatic acid anhydrides, such as hexahydro phthalic anhydride, and a hydrogenation methyl methylenediphthalic anhydride, trialkyl tetrahydro phthalic anhydride, and a hydrogenation agents may be used NAJIKKU acid anhydride, is mentioned. These epoxy resins or hardening agents may be used independently, respectively, or may combine two or more things.

[0132]thermosetting resin — an addition — **** — especially — limitation — there is nothing — although — it is desirable — the amount used — a minimum — hardenability — a constituent — the whole — five — % of the weight — more — desirable — ten — % of the weight — it is — it is desirable — the amount used — a maximum — hardenability — a constituent — inside — 50 — % of the weight — more — desirable — 30 — % of the weight — it is . An effect which will be made into the purposes, such

as an adhesive property, if there are few additions is hard to be acquired, and if there are many additions, it will be easy to become weak.

[0133]These thermosetting resin may be used independently or may combine two or more things.
 [0134]It may melt in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and may mix as a uniform state, resin raw materials or/, and a stiffened thing may be ground, and it may mix by a particle state, it melts and mixes to a solvent, and heat-curing resin is good also as a dispersion state. In a point that a hardened material obtained becomes transparency easier, it is preferred to melt in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and to mix as a uniform state. Also in this case, thermosetting resin may be directly dissolved in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and it may mix uniformly using a solvent etc., and is good also as a uniform dispersion state or/, and the mixed state except for a solvent after that [0135]When making it distribute and using thermosetting resin, various mean particle diameter can be set up, but a minimum of desirable mean particle diameter is 10 nm, and a maximum of desirable mean particle diameter is 10 micrometers. Although there may be distribution of a particle system, and it may be single distribution or may have two or more peak particle sizes, from a viewpoint that viscosity of a hardenability constituent becomes it is low and good [a moldability] easily, it is preferred that a coefficient of variation of particle diameter is 10% or less.

(Thermoplastics) It is the purpose of reforming the characteristic of a hardenability constituent of this invention, and it is also possible to add various thermoplastics. Although various things can be used as thermoplastics, For example, a homopolymer of methyl methacrylate or randomness of methyl methacrylate and other monomers, Polymethylmethacrylate system resin, such as a block or a graft polymer (for example, OPUTORETTSU by Hitachi Chemical Co., Ltd., etc.), A homopolymer of butyl acrylate, or randomness of butyl acrylate and other monomers, Acrylic resin represented by poly butyl acrylate system resin, such as a block or a graft polymer, etc., Polycarbonate system resin, such as polycarbonate resin which contains bisphenol A, a 3,3,5-trimethyl cyclohexylidene bisphenol, etc. as a monomer structure (for example, APEC by Teijin, Ltd., etc.), A norbornene derivative, a vinyl monomer, etc. Resin which it was independent or carried out copolymerization, Cycloolefin system resin, such as resin to which the ring opening methathesis of the norbornene derivative was carried out, or its hydrogenation thing. Olefin maleimide system resin (for example, TI-PAS by TOSOH CORP., etc.), such as (for example, APEL by Mitsui Chemicals, Inc., ZEONOR by Nippon Zeon Co., Ltd., ZEONEX, ARTON by JSR, etc.), ethylene, and a copolymer of maleimide, bisphenol A, Diol, terephthalic acid, such as bisphenols, such as a bis(4-(2-hydroxyethoxy) phenyl)fluorene, and a diethylene glycol, Polyester system resin, such as isophthalic acid, was carried out (for example, O-PET by Kanebo, Ltd., etc.), Polyether sulfone resin, polyarylate resin, polyvinyl-acetal resin, Although crude rubber and rubber-like resin called EPDM besides being polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, polyamide resin, silicone resin, a fluoro-resin, etc. are illustrated, it is not limited to this.

[0136]As thermoplastics, it may have a carbon-carbon double bond or/, and a SiH group which have a SiH group and reactivity in a molecule. In a point that a hardened material obtained becomes tougher easily, it is preferred to average a carbon-carbon double bond or/, and a SiH group which have a SiH group and reactivity in a molecule, and to have in [one or more] one molecule.

[0137]As thermoplastics, it may have other cross-linking groups. As a cross-linking group in this case, an epoxy group, an amino group, a radical polymerization nature unsaturation group, a carboxyl group, an isocyanate group, hydroxyl, alkoxy silyl groups, etc. are mentioned. In a point that the heat resistance of a hardened material obtained becomes high easily, it is preferred to average a cross-linking group and to have in [one or more] one molecule.

[0138]As a molecular weight of resin made from heat plasticity, although there is no limitation in particular, in a point that compatibility with the (A) ingredient or the (B) ingredient becomes good easily, it is preferred that a number average molecular weight is 10000 or less, and it is more preferred that it is 5000 or less. On the contrary, in a point that a hardened material obtained becomes tough easily, it is preferred that a number average molecular weight is 10000 or more, and it is more preferred that it is 100000 or more. In a point that viscosity of a mixture becomes low and a moldability becomes good easily although there is no limitation in particular also about molecular weight distribution, it is preferred that molecular weight distribution is three or less, it is more preferred that it is two or less, and it is still more preferred that it is 1.5 or less.

[0139]thermoplastics — loadings — ***** — especially — limitation — there is nothing — although — it is desirable — the amount used — a minimum — hardenability — a constituent — the whole — five — % of the weight — more — desirable — ten — % of the weight — it is — it is desirable — the amount used — a maximum — hardenability — a constituent — inside — 50 — % of the weight — more — desirable — 30 — % of the weight — it is . A hardened material which will be obtained if there are few additions becomes weak easily, and if large, heat resistance (elastic modulus in an elevated temperature) will become low easily.

[0140] A single thing may be used as thermoplastics and it may use combining two or more things.

[0141] It may melt in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and may mix as a uniform state, and it may grind, may mix by a particle state, it melts and mixes to a solvent, and thermoplastics is good also as a dispersion state. In a point that a hardened material obtained becomes transparency easier, it is preferred to melt in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and to mix as a uniform state. Also in this case, thermoplastics may be directly dissolved in the (A) ingredient or/, and the (B) ingredient, and it may mix uniformly using a solvent etc., and is good also as a uniform dispersion state or/, and the mixed state except for a solvent after that.

[0142] When making it distribute and using thermoplastics, various mean particle diameter can be set up, but a minimum of desirable mean particle diameter is 10 nm, and a maximum of desirable mean particle diameter is 10 micrometers. Although there may be distribution of a particle system, and it may be single distribution or may have two or more peak particle sizes, from a viewpoint that viscosity of a hardenability constituent becomes it is low and good [a moldability] easily, it is preferred that a coefficient of variation of particle diameter is 10% or less.

(Additive agent for light emitting diode encapsulants) To a hardenability constituent of this invention, an additive agent for various light emitting diode characteristic improvements may be added. As these additive agents, absorb light from a light emitting device, and give off fluorescence of long wavelength more. Fluorescent substances, such as an yttrium aluminum garnet system fluorescent substance activated with cerium, Titanium oxide for diffusing colorant, such as a bluing agent which absorbs specific wavelength, and light, Silicon oxide, such as an aluminum oxide, silica, and silica glass, talc, calcium carbonate, Thermally conductive fillers, such as metal nitrides, such as metallic oxides, such as various inorganic matter, such as melamine resin, CTU guanamine resin, and benzoguanamine resin, or an organic dispersing agent, glass, and aluminosilicate, aluminum nitride, and boron nitride, etc. can be mentioned.

[0143] These additive agents for light emitting diode encapsulants may be used alone, and may be used together two or more sorts.

(Antiangi agent) An antiangi agent may be added to a hardenability constituent of this invention. As an antiangi agent, an antiangi agent generally used, for example, citrate and phosphoric acid, a sulfur-systems antiangi agent, etc. are mentioned. As a sulfur-systems antiangi agent, mercaptans, salts of mercaptan, Sulfide carboxylate and the sulfides containing hindered phenol system sulfides. Polysulfide, dithiocarboxylic acid salts, thiourea, this phosphate, a sulfonium compound, thioaldehydes, thioketones, dithiocarbonyl mercaptal, mercapto methionine acid, polythion acid, thioamides, and sulfoxides are mentioned.

[0144] these cap — a-zing inhibitor may be used alone and may be used together two or more sorts. (Radical inhibitor) Radical inhibitor may be added to a hardenability constituent of this invention. As radical inhibitor, for example 2,6-di-*t*-butyl-3-methyl phenol (BHT), A 2,2'-methylene-screw (4-methyl-6-*t*-butylphenol), Phenol system radical inhibitor, such as tetrakis (methylene-3 (3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) methane, Amine system radical inhibitor, such as phenyl-beta-naphthylamine, alpha-naphthylamine, the *N,N'*-second butyl- *p*-phenylene diamine, phenothiazin, and *N,N'*-diphenyl-*p*-phenylene diamine, etc. are mentioned.

[0145] These radical inhibitor may be used alone and may be used together two or more sorts. (Ultraviolet ray absorbent) An ultraviolet ray absorbent may be added to a hardenability constituent of this invention. As an ultraviolet ray absorbent, 2 (2'-hydroxy-3',5'-di-*t*-butylphenyl) benzotriazol, bis(2,2,6,6-tetramethyl 4-mineidine)sebacate, etc. are mentioned, for example.

[0146] These ultraviolet ray absorbers may be used alone and may be used together two or more sorts. (In addition to this additive agent) In a hardenability constituent of this invention. In addition, fire retardant, a surface-active agent, a preservation stable improving agent, anti-ozonant, in a range which does not spoil the purpose and an effect of this invention, light stabilizer, a thickener, a plasticizer, an antioxidant, a thermoset stabilizer, an electro-conductivity applying agent, a spray for preventing static electricity, a radiation

interception agent, a nucleating additive, the Lynn system peroxide decomposition agent, lubricant, paints, a metal deactivator, a thermally conductive grant agent, a physical-properties regulator, etc. can be added. (Solvent) It is also possible to dissolve in a solvent and to use a hardenability constituent of this invention. If a solvent in particular that can be used is not limited and is illustrated concretely, Hydrocarbon system solvents, such as benzene, toluene, hexane, and heptane, a tetrahydrofuran, Halogen system solvents, such as ketone solvent [such as ether system solvents, such as 1, 4-dioxane, 1,3-dioxolane, and diethylether, acetone, and methyl ethyl ketone,], chloroform, methylene chloride, 1, and 2-dichloroethane, can be used conveniently.

conveniently.

[0147]As a solvent, toluene, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, and chloroform are preferable.
[0148]Although the amount of solvents to be used can be set up suitably, minimums of the desirable amount used to the hardenability constituent 1g to be used are 0.1mL, and maximums of the desirable amount used are 10mL. An effect of using solvents, such as hypoviscosity-izing, if there is little amount used is hard to be acquired, and if there is much amount used, a solvent will remain into material and it will be easy to become problems, such as a heat crack, and it becomes in cost and disadvantageous, and industrial utilization value falls.

industrial-utilizations value falls.

[0149] These solvents may be used alone and can also be used as two or more kinds of mixed solvent. (Hardening) It can mix beforehand, and a hardenability constituent of this invention can be stiffened a part of SiH group in a hardenability constituent, carbon-carbon double bond which has reactivity, SiH group, or of SiH group in a hardenability constituent, material for a semiconductor device.

[0150] When making a constituent react, but A method of mixing a back residue to which mixed an initial complement of (C) each ingredient react further, and a method of processing shaping etc. and a part was made to react, and making it react further, and making a part of functional group in a constituent react by control of a stiffening further, after mixing and making a part of functional group in a constituent react by control of a reaction condition or use of a reactant difference of a substituent (formation of B stage) can also be taken.

According to these methods, viscosity control at the time of shaping becomes easy.
[015] It can also be made to react only by mixing as a method of stiffening, and can also be made to heat and react. A reaction is quick and a method of making it heat and react from a viewpoint that made to heat and react. A reaction is quick and a method of making it heat and react.

a heat-resistant high material is generally easy to be obtained is preferred. [0152] Although many things can be set up as curing temperature, 30 °C of minimums of a desirable temperature are 100 °C more preferably, and 300 °C of maximums of a desirable temperature are 200 °C more preferably. If reaction temperature is low, reaction time for making it fully react will become long, and more preferably, reaction time for making it fully react will become difficult easily.

[illegible]

temperature-like or continuously and which is not so easy to be obtained, it is desirable to obtain a uniform hardened material made it more distorted [to react by a low-temperature long time comparatively] and which is not [0154]Although various cure time can also be set up, it is more desirable in a point that a uniform hardened material made it more distorted [to react by a low-temperature long time comparatively] and which is not

is easy to be obtained than making it react in an elevated temperature and shorter time. [155] A pressure of reaction time can also be set up variously if needed, and it can also be made to react by ordinary pressure, high voltage, or a reduced pressure state. In a point which is easy to remove volatile matter content generated by a case that restoration nature to details is good, it is preferred to make it harder by a reduced pressure state.

harden by a reduced pressure state.
(Description) As a hardenability constituent of this invention, as described above, can use a thing of various combination, but, in a point that restoration nature to details with an easy moldability is good, As viscosity of a hardenability constituent, it is preferred in 23 ** that they are 100 or less Pa-s, it is more preferred that they are 10 or less Pa-s, it is still more preferred that it is 1.0 or less Pa-s, and it is preferred that they are 0.1 or less. It is preferred that it is below 10 Pa and s in 100 ** for the same reason, it is more preferred that it is 1.0 or less Pa-s, and it is still more preferred that it is 0.1 or less Pa-s.

s. [0156] That from which Tg of a hardened material produced from a viewpoint that heat resistance is good, by making harden a constituent will be 0 ** or more is preferred, and a thing used as not less than 50 ** is more preferred. Conversely, that from which Tg of a hardened material produced by making harden a constituent in a point that the reliability of a semiconductor device becomes high easily, by low stress will

be 100 ** or less is preferred, a thing used as 70 ** or less is still more preferred, and especially a thing used as 50 ** or less is preferred.

[0157]As an elastic modulus of a hardened material produced by making harden a constituent in a point that the reliability of a semiconductor device becomes high easily, by low stress, in 23 **, it is preferred that they are 2 or less GPa, it is more preferred that they are 1.5 or less GPa, it is still more preferred that it is 1.0GPa, and it is preferred that it is especially 0.5 or less GPa.

(Electronic industry material) An electronic industry material said by this invention is a material used for general electrical and electric equipment and electronic use, For example, a charge of an others and organic electroluminescence (electroluminescence) edge strip, optical communications, a charge of an optical circuit edge strip, a charge of an optical recording edge strip, etc. which are charges of a display edge strip, such as a charge of a semiconductor edge strip, a charge of a circuit board edge strip, and a liquid crystal, various charges of a cell edge strip, etc. are included.

[0158]An interlayer insulation film, resist which are used for a semiconductor previous process as a charge of a semiconductor edge strip, Various protective films, such as a passivation film, a junction coat film, and a buffer coat film. A temporary stop, a film for immobilization, etc. besides a die bonding agent used for a semiconductor post process, die bond films, under-filling, anisotropic conductive adhesives (ACP), an anisotropic conductive film (ACF), electroconductive glue, thermally conductive adhesives, and encapsulant are mentioned. In this case, with a semiconductor, ICs, such as photo detectors, such as light emitting devices, such as elements, such as a transistor and a diode, a semiconductor laser, and a light emitting diode, and a photosensor, a solar cell, a memory, and a logic circuit, LSI, etc. are mentioned, including various kinds of things. Specifically A capacitor, a transistor, a diode, a light emitting diode, Die bonding agents, such as IC, LSI, and a sensor, potting, dipping, Encapsulant by a transfer mold, coating, screen-stencil, etc., Potting encapsulants, such as COB of IC and LSI, COF, and TAB, Encapsulant at the time of IC package mounting of under-filling, such as a flip chip, BGA, CSP, etc. (under-filling for reinforcement), die bond films for stacked IC, encapsulant for the wafer levels CSP, a solder substitution connecting material, etc. can be mentioned.

[0159]As a charge of a circuit board edge strip, for example Rigid printed circuit board and flexible printed circuit board material, Contact protection (coating) agents, such as layer insulation material of a build up board or copper foil with resin, a substrate, adhesives of copper foil, resist, a stopgap agent of a beer hall, a protective coating agent of a substrate and a substrate, an element and a substrate, a substrate and a substrate, and a cable, a solder resist, etc. are mentioned.

[0160]As charges of a display edge strip, such as a liquid crystal, for example A substrate material, a light guide plate, a prism sheet, Films for liquid crystals, such as a deflection plate, a phase difference plate, an angle-of-visibility amendment film, adhesives, a light polarizer protective film, an acid-resisting film, a light filter, a black matrix, a light filter protective film (flattening film), and a protective film (flattening film) of TFT, a coating agent, adhesives, etc. are mentioned. Encapsulant of the color PDP (plasma display) expected as a next-generation flat-panel display, an acid-resisting film, an optical amendment film, a housing material, a protective film of a glass front, glass front alternate material, and adhesives are mentioned. Mold material of a light emitting device used for a light emitting diode display, a protective film of a glass front, glass front alternate material, adhesives, etc. can mention, and it is ***. In addition, a substrate material in a plasma-address-liquid-crystal (PALC) display, A protective film of various film substrates in a light guide plate, a prism sheet, a deflection plate, a phase difference plate, an angle-of-visibility amendment film, adhesives, a light polarizer protective film, and a field emission display (FED) and visibility amendment film, adhesives, etc. are mentioned.

[0161]As various charges of a cell edge strip, separators, such as a substrate material of a solar cell, a protective coating agent, encapsulant, a lithium ion battery, and a fuel cell, encapsulant, a protecting agent, etc. are mentioned, for example.

[0162]As a charge of an organic electroluminescence (electroluminescence) edge strip, a substrate material, various protective coating agents, a protective film, adhesives, etc. are mentioned.

[0163]As optical communications and a charge of an optical circuit edge strip, a substrate material and a fiber material which are used for an optoelectronic integrated circuit, an optical switch, an optical connector, etc., a lens, a waveguide, encapsulant, adhesives, a ferrule, etc. are mentioned.

[0164]As a charge of an optical recording edge strip, disc substrate materials VD (video disk), CD/CD-ROM, CD-R/RW, DVD-R/DVD-RAM, MO/MD, PD (phase change disk), for optical cards, etc., a pickup

lens, a protective film, encapsulant, adhesives, etc. are mentioned.

[0165]In addition, a charge of an organic EL device edge strip, an organic photorefractive element, an optical amplification element that is optical-light conversion devices, an optical operation element, a substrate material of the organic solar cell circumference, a fiber material, encapsulant of an element, adhesives, etc. are mentioned as next-generation light and electronic function organic materials.

[0166]Furthermore, a protecting agent of the electronic-parts circumference of a car, a coating agent, encapsulant, adhesives, etc. are mentioned.

[0167]A semiconductor device can be manufactured using an electronic industry material of this invention. In this case, what is necessary is to use it for a use which described above an electronic industry material of this invention, and just to manufacture a semiconductor device by a usual method.

[0168]A semiconductor device is various semiconductors an included device, and For example, DIP, QFP, SOP, TSOP, PGA, CSP, BGA, FCBGA using PI resin, ceramics, BT resin, or FR4 grade several-kinds substrate, Various IC packages, such as QFN, TAB, and the wafer level CSP, a light emitting diode element, a module, optical sensor elements, a module, etc. are mentioned.

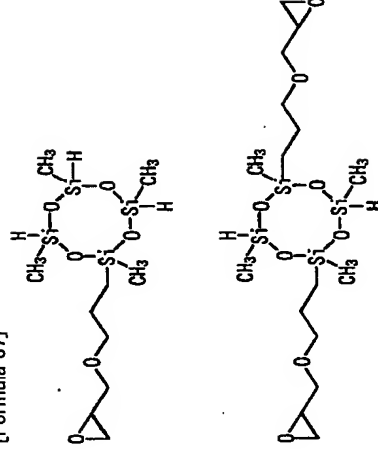
[0169]

[Example]This invention is not limited by the following although the example and comparative example of this invention are shown below.

(Synthetic example 1) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 1L. The toluene 200g, 1, 3, and 5 and 200 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 50 ** in the bottom oil bath of a nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 31.5microL of the allyl glycidyl ether 95.0g and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 50 g of toluene were dropped over 30 minutes from the tap funnel. After heating by the ** for 1 hour, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with allyl glycidyl ether by ¹H-NMR (the reactant A is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by ¹H-NMR, it turned out that the SiH group of 6.63 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0170]

[Formula 37]

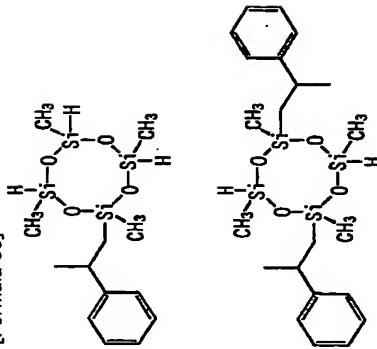


(Synthetic example 2) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 2L. The toluene 600g, 1, 3, and 5 and 600 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 50 ** in the bottom oil bath of a nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 94.5microL of 295 g of alpha methylstyrene and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 150 g of toluene were dropped over 40 minutes from the tap funnel. After carrying out temperature up to 100 ** and heating for 4 hours, decompression distilling off of

unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with alpha methylstyrene by $^1\text{H-NMR}$ (the reactant B is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by $^1\text{H-NMR}$, it turned out that the SiH group of 6.43 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0171]

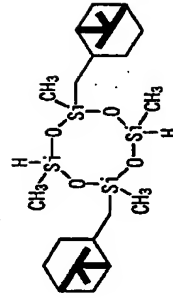
[Formula 38]



(Synthetic example 3) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 200mL. The toluene 40g, 1, 3, and 5 and 38.8 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 50 ° in the bottom oil bath of a nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 6.1microL of 18.1 g of 1-octene and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 10 g of toluene were dropped over 35 minutes from the tap funnel. After heating by the ° for 40 minutes, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with 1-octene by $^1\text{H-NMR}$ (the reactant C is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by $^1\text{H-NMR}$, it turned out that the SiH group of 6.82 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0172]

[Formula 39]

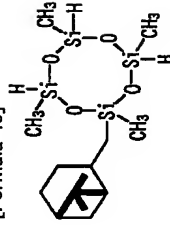


(Synthetic example 5) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 500mL. The toluene 60g, 1, 3, and 5 and 60 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 85 ° in the bottom oil bath of a 3% oxygen content nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 18.2microL of 28.1 g of 2,4,4-trimethyl pentenes and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 28 g of toluene were dropped over 15 minutes from the tap funnel. After heating by the ° for 3 hours, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with a 2,4,4-trimethyl pentene by $^1\text{H-NMR}$. When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by $^1\text{H-NMR}$, it turned out that the SiH group of 6.88 mmol/g is

(Synthetic example 4) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 500mL. The toluene 60g, 1, 3, and 5 and 60 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 85 ° in the bottom oil bath of a 3% oxygen content nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 18.2microL of 34.1 g of beta pinene and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 34 g of toluene were dropped over 15 minutes from the tap funnel. After heating by the ° for 3 hours, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with beta pinene by $^1\text{H-NMR}$. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0173]

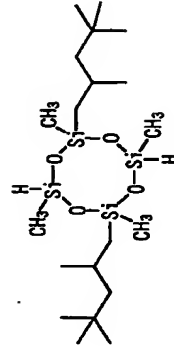
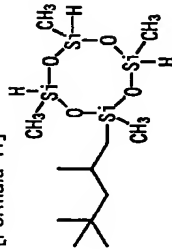
[Formula 40]



contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0174]

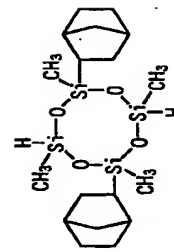
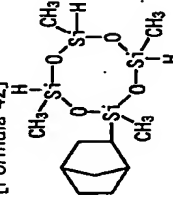
[Formula 41]



(Synthetic example 6) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 500mL. The toluene 60g, 1, 3, and 5 and 60 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 85 °C in the bottom oil bath of a 3% oxygen content nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 18.2microL of 23.5 g of NORUBORUNIREN and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 24 g of toluene were dropped over 15 minutes from the tap funnel. After heating by the 3 hours, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with NORUBORUNIREN by ¹H-NMR. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0175]

[Formula 42]

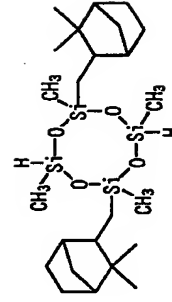
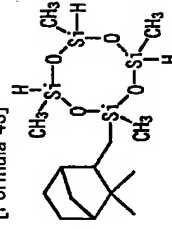


(Synthetic example 7) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 500mL. The toluene 60g, 1, 3, and 5 and 60 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 85 °C in the bottom oil bath of a 3% oxygen content nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 18.2microL of 34.1 g of camphene and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 34 g of toluene were dropped over 15 minutes from the tap

funnel. After heating by the 3 hours, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with camphene by ¹H-NMR (the reactant D is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by ¹H-NMR, it turned out that the SiH group of 5.41 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0176]

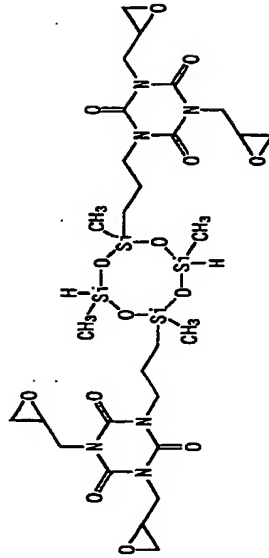
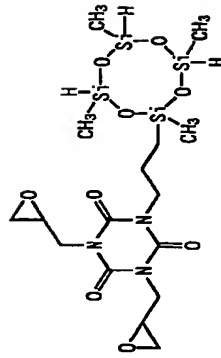
[Formula 43]



(Synthetic example 8) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 1L. The toluene 200g, 1, 3, and 5 and 200 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 100 °C in the bottom oil bath of a 3% oxygen content nitrogen atmosphere. Xylene solution (3wt% as platinum content) 503microL of 234 g of monoallyl diglycidyl isocyanurate and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 234 g of toluene were dropped over 20 minutes from the tap funnel. After heating by the 30 minutes, decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with monoallyl diglycidyl isocyanurate by ¹H-NMR (the reactant E is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by ¹H-NMR, it turned out that the SiH group of 3.91 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0177]

[Formula 44]



(Synthetic example 9) The magnetic stirring child, the tap funnel, and the condenser tube were set to the four-lot flask of 300mL. The toluene 40g, 1, 3, and 5 and 40.0 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred at 50 °C in the bottom oil bath of a nitrogen atmosphere.

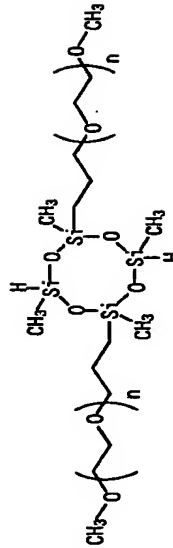
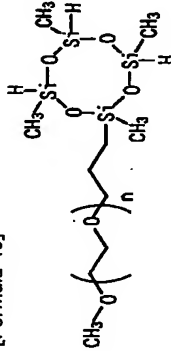
Xylene solution (3wt% as platinum content) 5.42microL of 66.7 g of piece end arylation polyethylene glycols of the number average molecular weight 400 and a platinum vinyl siloxane complex and the mixture of 50 g of toluene were dropped over 35 minutes from the tap funnel. After heating by the 50 °C for 1 hour,

decompression distilling off of unreacted 1, 3 and 5, 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane, and the toluene was carried out. It turned out that a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane carries out the hydrosilylation reaction of this thing with a piece end arylation polyethylene glycol by ¹H-NMR.

Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients.

[0178]

[Formula 45]

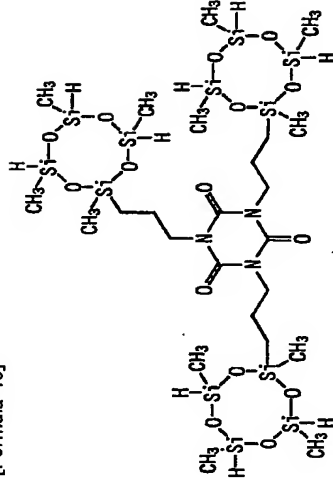


(Synthetic example 10) Agitating equipment, the tap funnel, and the condenser tube were set to the two-lot flask of 5L. The toluene 1800g, 1, 3, and 5 and 1440 g of 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane were put into this flask, and it heated and stirred in a 120 °C oil bath. The mixed liquor of 1.44 ml of xylene solutions (3wt% as platinum content) of 200 g of triallyl isocyanurate, 200g of toluene, and a platinum vinyl siloxane

complex was dropped over 50 minutes. After warming and stirring the obtained solution as it was for 6 hours, decompression distilling off of unreacted 1,3,5,7-tetramethyl cyclotetrasiloxane and toluene was carried out. It turned out that, as for this thing, a part of SiH group of 1, 3, 5, and 7-tetramethyl cyclotetrasiloxane reacts to triallyl isocyanurate by ¹H-NMR (the reactant F is called). When 1,2-dibromomethane was used for the internal standard and the content of the SiH group was calculated by ¹H-NMR, it turned out that the SiH group of 8.08 mmol/g is contained. Although output is a mixture, the following which are the (B) ingredient of this invention are contained as the main ingredients. The platinum vinyl siloxane complex which is the (C) ingredient of this invention is contained.

[0179]

[Formula 46]



(Examples 1-12, comparative example) Diaryl ether or triallyl isocyanurate of bisphenol A is used as a (A) ingredient. (B) The hardenability constituent was created using the reactant J compounded in the reactants A-C and the synthetic example 10 which were compounded in the synthetic examples 1-3 as an ingredient by the combination shown in the table using a platinum vinyl siloxane complex as a (C) ingredient. Mix a hardenability constituent and it passes in the cell which inserted the silicone rubber sheet of 3-mm thickness as a spacer in the glass plate of two sheets, and created it to it. Gradual heating was performed on 150 °C/the conditions of 10 hours, and the water-white tabular hardened material was obtained [for 60 °C/6 hours] for 120 °C/1 hour for 80 °C/1 hour for 70 °C/1 hour. Tg and thermal shock resistance were investigated using this hardened material. (Tg was calculated with the peak temperature of tadelita of the dynamic viscoelasticity measurement (IT measurement control company make DVA-200 use) which was pulled using the prismatic specimen of 3mmx5mmx30mm, and was measured on condition of for mode, 10 Hz of test-frequencies, 0.1% of distortion, 50 °C / power ratio 1.5, and degree of 5 °C for temperature-up side.) After thermal shock resistance was immersed in the solder tub heated at 250 °C for 10 seconds using the prismatic specimen of 3mmx5mmx30mm, it was immediately immersed in a 20 °C water bath for 3 seconds, observed the state of the specimen visually, and it made x what has O and a crack in a thing without a crack.

[0180]

[Table 1]

